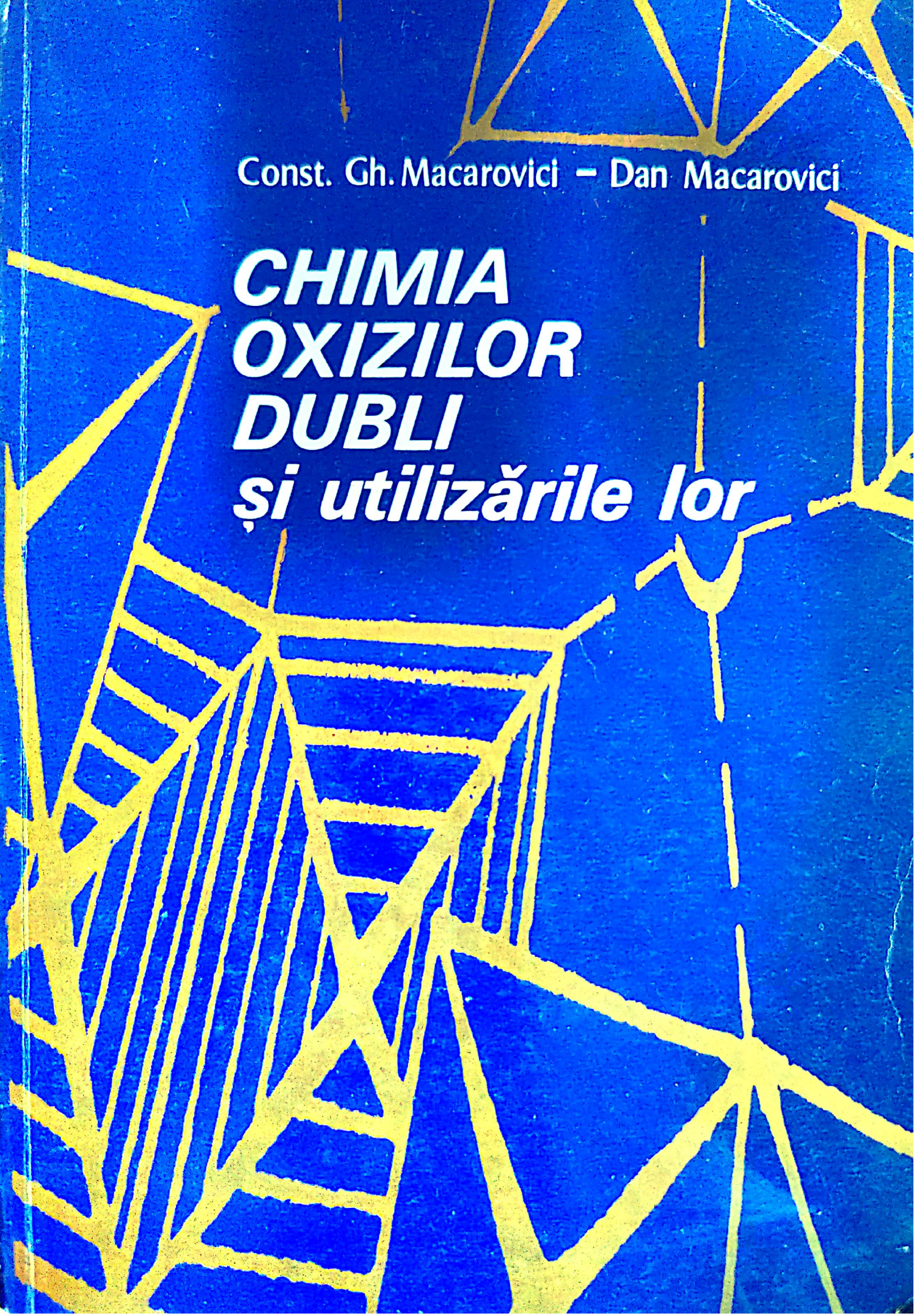
Const. Gh. Macarovici – Dan Macarovici

# CHIMIA OXIZILOR DUBLI și utilizările lor



Const.Gh. Macarovici — Dan Macarovici

# CHIMIA OXIZILOR DUBLI
## și utilizările lor

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
București 1975

Scanned with OKEN Scanner

# PREFAȚĂ

*Oxigenul este cel mai răspîndit element din scoarța pămîntului (litosferă, hidrosferă, atmosferă și biosferă), reprezentînd circa 50% din greutate. Unindu-se direct sau indirect, el poate forma combinații oxidice cu aproape toate elementele sistemului periodic, cu excepția unor gaze rare (He, Ne, Ar). În afară de gazele rare, hidrogenul, halogenii, carbonul, azotul, fosforul, sulful, stibiul și arsenul, compușii oxidici solizi ai celorlalte elemente formează în general molecule gigantice, cu structuri cristaline tridimensionale, stratificate sau în lanț. De cea mai mare importanță teoretică și practică sînt oxizii metalici simpli sau dubli, care constituie cuprinsul lucrării de față.*

*Se discută diferite aspecte de clasificare a oxizilor metalici în general și a oxizilor dubli în special, după numărul componenților sau după tipul de structură cristalină, luînd în considerare atît formularea lor chimică cît și nomenclatura utilizate azi.*

*Concomitent sînt reamintite în mod succint o serie de noțiuni de cristalografie și altele cunoscute dar necesare aici pentru a ușura înțelegerea încercărilor de clasificare a oxizilor pe baze structurale și pentru înțelegerea variației proprietăților, respectiv a utilizării lor.*

*Pentru chimiști sînt importante, în primul rînd, metodele și procedeele de obținere a oxizilor simpli sau dubli în general, asupra cărora se stăruie mai mult, scoțîndu-se în evidență avantajele și dezavantajele acestor procedee. De asemenea, sînt arătate condițiile deosebite, favorabile desfășurării reacțiilor chimice în fază solidă, ceea ce este foarte important din punct de vedere practic.*

*Pe lîngă variațiile structural cristalografice, chimiștii urmăresc în special modificările compoziției chimice, stabilitatea termică a fazelor solide, substituțiile izomorfe, nestoechiometria combinațiilor rezultate, fenomene de ordine și dezordine, proprietățile fizico-chimice ș.a.*

*Sînt descrise succint metodele de cercetare ale compoziției și structurii oxizilor dubli, utilizate în general în studiul corpului solid, precum și modul de interpretare a rezultatelor obținute. Se menționează de asemenea metodele de determinare a proprietăților fizico-chimice, fără a intra în amănunte de descriere a aparaturii sau manipulării practice respective.*

*Oxizii dubli micști prezintă proprietăți și comportări foarte interesante, care permit întrebuințarea lor în cele mai variate domenii de activitate practică, unele cunoscute și folosite de om din preistorie, altele de dată foarte recentă.*

*Oxizii simpli și dubli stau la baza industriilor materialelor de construcție, a produselor refractare și superrefractare, a pigmen-*

Scanned with OKEN Scanner

*ţilor minerali, a materialelor electrotehnice şi electronice, pentru cataliza chimică, sticle, emailuri, adsorbanţilor cromatografici şi multe altele.*

*E greu să se facă o enumerare, fără lacune, a domeniilor de aplicaţie ale oxizilor metalici.*

*Lucrarea de faţă, departe de a fi exhaustivă, constituie o prezentare rezumativă a cunoştinţelor actuale, teoretice şi practice, din domeniul oxizilor dubli.*

*În desfăşurarea expunerii se fac referiri şi se dau exemple concrete mai ales din propriile noastre lucrări, cît şi ale altor cercetători români. Urmărim totodată, ca pe baza celor tratate în cartea de faţă, un cercetător mai mult sau mai puţin experimentat să poată aborda şi dezvolta studierea fundamentală sub multiple aspecte a unor oxizi dubli noi sau deja cunoscuţi, cu proprietăţi utilizabile în practică.*

*Cercetările din acest domeniu se încadrează în directivele cuprinse în documentele de partid şi de stat privind aportul oamenilor de ştiinţă la dezvoltarea economiei ţării noastre şi totodată la îmbogăţirea patrimoniului ştiinţific naţional şi internaţional.*

*Ţinînd seama de evantaiul larg de utilizări ale oxizilor dubli, cartea de faţă va interesa pe specialiştii din domeniul ceramicii, al materialelor electrotehnice şi electronice, pe cei din chimia reacţiilor catalizate în mediu heterogen (petrochimia şi alte industrii chimice organice şi anorganice), cercetători din institutele de profil, cadre didactice şi studenţi din învăţămîntul tehnic superior şi universitar.*

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

# CUPRINS


Pag.

**Introducere** . . . . . 11

*Capitolul* **I. Clasificarea oxizilor metalici în general şi a oxizilor dubli în special** . . . . . 13

I.1. Criterii de clasificare . . . . . 13
I.2. Structura cristalină a oxizilor metalici . . . . . 14
I.3. Forţe de reţea. Electronegativitate . . . . . 21
I.4. Regulile lui Pauling pentru determinarea structurii cristalelor ionice . . . . . 25
I.4.1. Regula poliedrului de coordinaţie . . . . . 25
I.4.2. Regula valenţei . . . . . 25
I.4.3. Colţuri, muchii şi feţe comune la poliedrele de coordinaţie . . . . . 27
I.5. Reţele stratificate . . . . . 27
I.6. Izomorfism şi polimorfism . . . . . 28
I.7. Soluţii solide . . . . . 29
I.8. Alte tipuri de reţele . . . . . 30
I.8.1. Combinaţii nestoechiometrice. Defecte de reţea . . . 30
I.8.2. Compuşi de substituţie . . . . . 32

*Capitolul* **II. Structuri cristaline tip** . . . . . 33

II.1. Structuri de oxizi metalici simpli . . . . . 33
II.2. Tipuri de oxizi metalici simpli . . . . . 37
II.3. Tipuri de oxizi dubli (complecşi) . . . . . 39
II.3.1. Oxizi dubli cu structură ilmenitică . . . . . 39
II.3.2. Oxizi dubli cu structură spinelică . . . . . 40
II.3.3. Oxizi dubli cu structură perovskitică . . . . . 45
II.3.4. Clasificarea oxizilor dubli cu structură perovskitică 49
II.3.4.1. Compuşi oxidici perovskitici de tipul $A^{3+}B^{3+}O_3$ (clasa 3 + 3) . . . . . 49
II.3.4.2. Compuşi oxidici perovskitici de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$ (clasa 2 + 4) . . . . . 49
II.3.4.3. Compuşi oxidici perovskitici de tipul $A^{+}B^{5+}O_3$ (clasa 1 + 5) . . . . . 52
II.3.4.4. Oxizi complecşi ternari şi polinari cu Nb şi Ta, de tip perovskitic . . . . . 55
II.4. Compuşi oxidici numiţi „bronzuri” . . . . . 57
II.4.1. Bronzuri de wolfram . . . . . 57
II.4.2. Bronzuri de molibden . . . . . 59
II.4.3. Bronzuri de vanadiu . . . . . 59
II.4.4. Bronzuri de niobiu şi tantal . . . . . 61
II.5. Oxizi dubli cu structură de NaCl . . . . . 62
II.6. Oxizi dubli cu structură fluoritică ($CaF_2$) . . . . . 63
II.7. Oxizi dubli cu structură de rutil . . . . . 64
II.8. Ferite . . . . . 64
II.8.1. Ferite cu structură spinelică . . . . . 65
II.8.2. Ferite cu structură perovskitică . . . . . 66
II.8.3. Ferite cu structură granitică . . . . . 66
II.8.4. Ferite zise „hexagonale” . . . . . 67


Scanned with OKEN Scanner

*Capitolul* **III. Obţinerea oxizilor simpli şi dubli** . . . . . 69

III.1. Generalităţi . . . . . 69
III.2. Metode de preparare ale oxizilor metalici simpli (unari) . . . . . 69
III.3. Obţinerea oxizilor dubli . . . . . 74
III.3.1. Principiile reacţiilor în fază solidă . . . . . 74
III.3.2. Obţinerea oxizilor dubli prin calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi unari . . . . . 76
III.3.3. Piroliza coprecipitatelor de hidroxizi, carbonaţi, oxalaţi etc. . . . . 77
III.3.4. Obţinerea oxizilor dubli prin piroliza unor oxalatocomplecşi metalici . . . . . 80
III.3.5. Oxizi dubli rezultaţi prin piroliza unor complecşi micşti . . . . . 81
III.4. Alte procedee de preparare a oxizilor dubli . . . . 84
III.5. Metoda electrochimică de preparare a oxizilor dubli 85
III.6. Utilizarea flăcării de plasmă . . . . . 86
III.7. Prepararea feritelor . . . . . 86
III.8. Obţinerea monocristalelor de oxizi dubli . . . . . 87

*Capitolul* **IV. Metodele de urmărire a reacţiilor de formare a oxizilor dubli şi de stabilire a structurii lor** . . . . . 89

IV.1. Analiza chimică . . . . . 90
IV.2. Cinetica reacţiilor de formare a oxizilor dubli . . . . 91
IV.3. Analiza termică . . . . . 95
IV.3.1. Analiza termică diferenţială (DTA) . . . . . 95
IV.3.2. Analiza termogravimetrică (TG) . . . . . 96
IV.3.3. Analiza termogravimetrică diferenţială (DTG) . . . 97
IV.3.4. Condiţii de lucru experimental . . . . . 98
IV.3.5. Urmărirea şi interpretarea derivatogramelor reacţiei de formare a unui oxid dublu . . . . . 100
IV.4. Analiza roentgencristalografică . . . . . 105
IV.5. Metodele de analiză electronografică şi neutronografică . . . . . 115
IV.5.1. Metoda electronografică . . . . . 116
IV.5.2. Metoda neutronografică . . . . . 117
IV.6. Analiza spectrală în vizibil, ultraviolet şi infraroşu . . 118
IV.6.1. Analiza spectrelor electronice prin reflexie . . . . 120
IV.6.2. Analiza spectrală în infraroşu . . . . . 123
IV.7. Metode de determinare şi trasare a diagramelor de fază . . . . . 129
IV.7.1. Metoda termică statică (procedeul călirii) . . . . . 130
IV.7.2. Metoda termică directă (dinamică) . . . . . 131
IV.7.3. Analiza microscopică la temperaturi înalte . . . . . 132
IV.7.4. Diagrame de stare . . . . . 132
IV.7.5. Analiza cu microsonda electronică . . . . . 134

*Capitolul* **V. Determinarea proprietăţilor oxizilor metalici** . . . . 138

V.1. Proprietăţi chimice . . . . . 138
V.2. Unele proprietăţi şi constante fizice . . . . . 139
V.3. Proprietăţi optice . . . . . 141
V.4. Proprietăţi electrice . . . . . 143
V.4.1. Conductibilitate electrică . . . . . 143
V.4.2. Constanta dielectrică . . . . . 147
V.4.3. Piezoelectricitate . . . . . 147
V.4.4. Proprietăţi semiconductoare . . . . . 148
V.5. Proprietăţi magnetice ale oxizilor dubli . . . . . 149
V.6. Proprietăţi catalitice ale compuşilor oxidici . . . . 155
V.6.1. Consideraţii generale asupra catalizei şi catalizatorilor oxidici . . . . . 155

Scanned with OKEN Scanner

V.6.2. Prepararea catalizatorilor . . . . . 159
V.6.3. Metode de cercetare a proprietăţilor catalizatorilor 159
V.6.4. Determinarea conductibilităţii electrice a catalizatorilor heterogeni . . . . . 161
V.7. Câteva aspecte teoretice privind interpretarea proprietăţilor oxizilor simpli şi dubli . . . . . 162

*Capitolul* VI. **Utilizările practice ale oxizilor simpli şi dubli** . . . . 165

VI.1. Mase ceramice . . . . . 165
VI.1.1. Materiale refractare . . . . . 165
VI.1.2. Faianţe şi porţelanuri . . . . . 167
VI.1.3. Lianţi minerali . . . . . 168
VI.1.4. Sticla . . . . . 168
VI.1.5. Culori minerale, culori ceramice, smalţuri . . . . . 170
VI.1.5.1. Culori minerale (pigmenţi) . . . . . 170
VI.1.5.2. Culori ceramice . . . . . 171
VI.1.5.3. Smalţuri (glazură, email) . . . . . 171
VI.2. Pietre preţioase naturale şi sintetice . . . . . 172
VI.3. Utilizarea oxizilor metalici în electrotehnică şi electronică . . . . . 174
VI.4. Pile de combustie cu electrolit ceramic . . . . . 176
VI.5. Utilizarea oxizilor metalici în reacţii catalitice . . . 177
VI.6. Utilizarea oxizilor simpli şi dubli ca luminofori . . . 178

**Încheiere** . . . . . 181

**Bibliografie** . . . . . 183

**La chimie des oxydes doubles et leurs utilisations** (Résumé) . . . . . 187

**Table des matières** . . . . . 189

**Contents** . . . . . 192

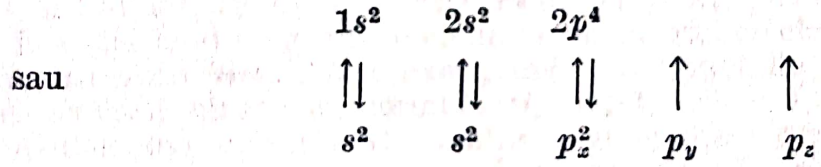
Scanned with OKEN Scanner

# INTRODUCERE

Oxigenul formează combinaţii cu toate elementele chimice, în afară de heliu, neon şi probabil argon.

Combinîndu-se direct, cu unele elemente formează oxizi chiar la temperatura ordinară, dar cu viteză mică (arderi lente); cu alte elemente se combină numai la temperaturi ridicate cu degajare mare de căldură şi lumină (arderi vii). Excepţii fac halogenii, unele metale nobile (Ag, Au, Pt, Pd etc.) şi gazele rare, care nu recţionează direct, dar oxizii lor se pot obţine pe diferite căi indirecte.

Configuraţia electronică a atomului de oxigen este




În compuşii chimici, atomul de oxigen poate accepta doi electroni devenind ionul $O^{2-}$, care nu poate exista decît în combinaţii solide.

Într-un mare număr de oxizi metalici, oxigenul formează legături ionice, dar el poate forma şi legături covalente, mai ales cu elementele nemetalice. În diferite alte tipuri de oxizi, dar în măsură mult mai mică, se consideră şi existenţa unor ioni de peroxid, $O_2^{2-}$, sau de superoxid, $O_2^-$. De asemenea, oxigenul combinîndu-se cu alte elemente, poate forma molecule gigantice în care, probabil, legăturile nu mai sînt pur ionice, ci covalente cu mult caracter ionic.

În ultimele 3—4 decenii se manifestă un interes deosebit pentru compuşii anorganici oxidici, în special pentru oxizii micşti (dubli) şi pentru soluţii solide. Sînt considerate şi studiate mai ales combinaţiile dintre oxizii metalelor tranziţionale sau dintre aceştia şi oxizii metalelor din grupele principale ale sistemului periodic al elementelor.

Capitolul I

# CLASIFICAREA OXIZILOR METALICI ÎN GENERAL ŞI A OXIZILOR DUBLI ÎN SPECIAL

## I.1. CRITERII DE CLASIFICARE

Există diferite criterii de clasificare a oxizilor, dar încă nu sînt unanim acceptate, considerîndu-se fie *formula chimică*, fie *structura cristalină*.

Trebuie însă observat că există mulţi compuşi oxidici cu aceeaşi formulă chimică empirică, dar cu structuri cristaline diferite. De exemplu: $CaTiO_3$ şi $SrTiO_3$ — tip perovskită; $MgTiO_3$ — tip ilmenită; $Li_2TiO_3$ — tip NaCl cu defecte; tot aşa şi unele ferite: $MgFe_2O_3$ — tip spinel; $LiFeO_2$ — tip NaCl cu defecte etc. Pe de altă parte, $NaNbO_3$, $CaCrO_3$, $CuSnO_3$, $YAlO_3$ şi $LaGaO_3$ au aceeaşi structură de perovskită ca şi $CaTiO_3$.

În cazul cînd oxigenul se combină cu un singur element se formează aşa-numiţii *oxizi simpli* sau *unari*, deşi din punct de vedere chimic ei sînt combinaţii binare cu formulă tip $A_mO_n$.

Atunci cînd oxigenul este combinat cu două sau mai multe elemente, avem aşa-zişii *oxizi complecşi* sau *micşti*, care se subîmpart în *oxizi binari* sau *dubli*, cu formula tip $ABO_n$ şi *oxizi polinari* (ternari, cuaternari...) după cum în molecula lor, alături de oxigen, conţin încă două, trei, patru, $n$ alte elemente. O formulă generală a acestora poate fi reprezentată astfel: $A_xB_yC_z \ldots O_n$.

Asociaţia Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC — 1970) propune ca oxizii micşti sau complecşi să se numească *oxizi dubli*, dacă nu există o dovadă clară şi general acceptată că în structura cristalină se disting net oxianioni şi cationi. Cu toate acestea, nu trebuie evitate totdeauna numiri ca, de exemplu, titanaţi sau aluminaţi, deoarece asemenea substanţe cuprinzînd oxianioni pot să existe atît în soluţii cît şi în stare solidă.

În legătură cu nomenclatura, IUPAC propune ca în cazul oxizilor dubli, metalele să se citeze în ordine alfabetică. De exemplu, $Al_2Ca_4O_7 . nH_2O$ se va citi: dialuminiu tetracalciu heptoxid $n$-hidrat.

De asemenea, cînd este necesar, după numirea oxidului dublu se va trece în paranteză tipul de structură cristalină:

$MgTiO_3$ trioxid de titan şi magneziu (tip ilmenită)

$NaNbO_3$ trioxid de niobiu şi sodiu (tip perovskită).

Oxizii dubli (micşti) se pot subdivide în alte două grupe mari: *oxizi salini* şi *oxizi dubli*, propriu-zişi.

Această subdividere rezultă prin existenţa a două tipuri de structuri caracteristice.

În oxizii salini se disting grupe ionice diferite formate dintr-un atom înconjurat de un număr de atomi de oxigen, asociaţie asemănătoare

cu anionii oxiacizilor. Oxizii salini, numiţi şi *oxisăruri*, se pot reprezenta prin formula generală $A(BO_n)$, asemănătoare cu a sărurilor simple MX. Deci în oxizii salini există legături electrostatice între ionii elementului A şi cei ai ionilor complecşi $(BO_n)$. Aceşti ioni complecşi se formează mai ales atunci cînd B este atomul unui element nemetalic, iar între B şi oxigen se formează legături chimice covalente.

În oxizii dubli nu se disting grupări atomice sau ionice definite, structura lor se bazează pe un aranjament compact al ionilor de oxigen, formînd mai multe tipuri de reţele cristaline ca şi în cazul oxizilor simpli.

Structura şi modul de formare a oxizilor metalici simpli sau dubli depind de anumiţi parametri, cum sînt: raza ionică, electronegativitatea atomilor, temperatura şi căldura de formare etc., rezultînd reţele şi forme cristaline definite.

Ţinînd seama şi de compoziţia chimică, oxizii metalici se pot încadra în cîteva tipuri cristaline caracteristice. În cele ce urmează, vom trata succint mai întîi cîţiva din aceşti factori pentru uşurarea înţelegerii, atît a clasificării după structura cristalină, cît şi a înţelegerii proprietăţilor şi a variaţiei lor.

## I.2. STRUCTURA CRISTALINĂ A OXIZILOR METALICI

În general substanţele în stare solidă se prezintă sub formă de cristale, care rezultă fie din soluţii saturate, fie din topituri prin răcire sub punctul lor de topire şi din reacţii în stare solidă. Se cunosc şi substanţe solide necristalizate sau *amorfe* (fără formă), cum sînt sticlele, răşinile etc., în care particulele componente se află într-o stare mai mult sau mai puţin haotică.

Prima caracteristică macroscopică a substanţelor solide cristalizate este forma geometrică şi prin opoziţie substanţele amorfe ar fi lipsite de aceste forme geometrice.

Macroscopic cristalele sînt corpuri geometrice, poliedre, bine definite, posedînd feţe, muchii şi colţuri. După regula lui Euler [1]:

$$\text{nr. feţelor} + \text{nr. colţurilor} = \text{nr. muchiilor} + 2.$$

În mod practic, forma feţelor şi dimensiunile cristalelor nu sînt mărimi care să permită caracterizarea cristalului.

Forma exterioară a cristalelor sau habitusul lor poate varia mult după condiţiile în care a avut loc cristalizarea, în timpul căreia unele feţe se dezvoltă mai mult decît altele. Structura internă a cristalelor şi unghiurile dintre feţe însă rămîn constante şi caracterizează cristalul. Prin măsurarea unghiurilor (goniometrie) se poate recunoaşte forma cristalină respectivă.

Deosebirea dintre substanţele în stare solidă cristalizate şi cele amorfe se sprijină în ultimă analiză pe structura internă diferită, pe modul de aşezare în spaţiu a punctelor materiale identice (atomi, ioni, molecule, grupe de molecule).

Aşezarea particulelor materiale constitutive în cristal este riguros ordonată, în cele mai mici detalii, aşa încît cristalul este omogen pe toată

Scanned with OKEN Scanner

întinderea sa. Se poate deduce de aici că în cristale punctele materiale identice se aşază unele faţă de celelalte, la distanţe regulate.

Dacă vom considera un punct material $A$, în cristal la o distanţă $a$ oarecare vom regăsi un alt punct identic $A'$.

Dacă se trasează prin $A$ şi $A'$ o dreaptă, pe aceasta, dincolo de $A'$, la aceeaşi distanţă $a$ se va găsi un alt punct material $A''$ identic cu $A'$ şi $A$. Această operaţie se poate repeta la infinit. Dreapta imaginară pe care se înşiruie punctele materiale identice se numeşte *şir reticular*, iar $a$ este parametrul şirului. Repetînd aceeaşi operaţie în plan se va obţine o reţea cu doi parametri $a$ şi $b$, planul se va numi *plan reticular* (fig. 1).

La fel se procedează în spaţiu cînd se va forma o *reţea spaţială* cu trei parametri: $a$, $b$, $c$. Reţeaua este formată din paralelipipede identice avînd ca parametri valorile $a$, $b$ şi $c$. Paralelipipedul acesta este paralelipipedul primitiv sau celula elementară a cristalului, iar parametrii se numesc parametri elementari sau primitivi. Paralelipipedul primitiv formează unitatea de bază a figurii geometrice, poliedru, a cristalului care repetîndu-se la infinit în toate direcţiile va forma cristalul.

În nodurile reţelei se vor afla puncte materiale identice, dar în interiorul paralelipipedului nu se află nici un punct material analog conform condiţiei de omogenitate reală impusă cristalelor. Orice punct material din interiorul celulei este diferit de cele din nodurile reţelei.

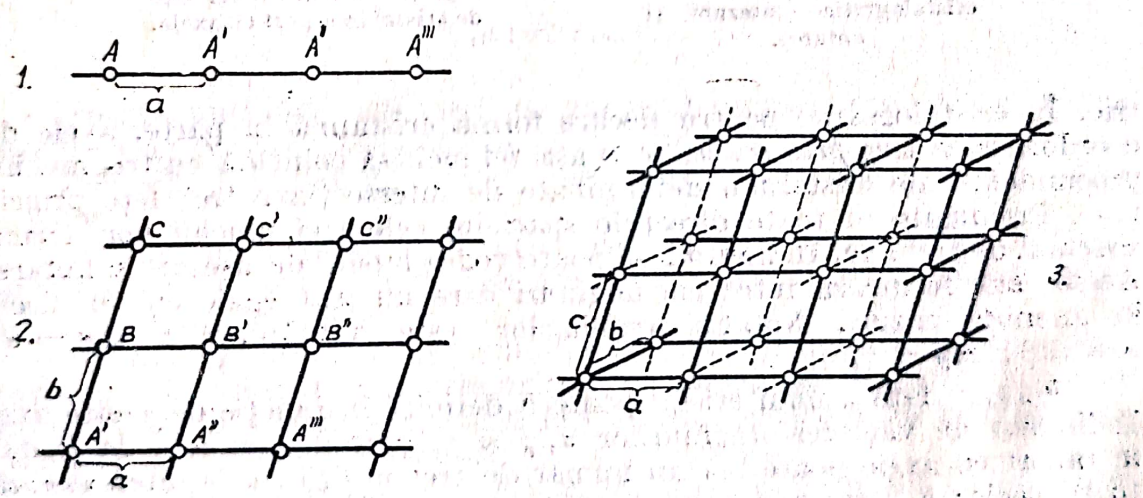



Fig. 1. — Structura reticulară a cristalelor:
*1* — şir reticular; *2* — plan reticular; *3* — reţea spaţială (tridimensională).

Planele reticulare dintr-un cristal au, pe unitatea de suprafaţă, un număr de puncte materiale identice constituind „densitatea reticulară". Acele plane dintr-un cristal care vor avea densitatea cea mai mare au probabilitatea cea mai mare de a deveni feţe de cristal.

În afară de planele pe care le formează însăşi reţeaua, într-un cristal se pot trasa imaginar o infinitate de plane reticulare. Acestea se vor deosebi prin înclinarea dintre ele şi prin densitatea reticulară diferită. La fiecare din aceste plane se poate trasa cîte o familie de plane paralele, identice în ceea ce priveşte densitatea reticulară şi parametrii respectivi. Datorită însăşi structurii geometrice, aceste plane se vor afla la distanţe egale

unele față de altele. Distanța dintre două plane ale unei familii de plane se va numi „distanța interplanară" $d$ constantă pentru familia dată și caracteristică. Pentru fiecare specie cristalină există un set de valori ale distanțelor interplanare $d$ care sînt caracteristice speciei.

Ca să se poată defini un cristal, ca formă geometrică, este necesar să fie considerat în raport cu un sistem de axe de coordonate.

Axele de coordonate din cristalografie nu trebuie să fie confundate cu axele de coordonate ale spațiului, așa cum sînt cunoscute în geome-

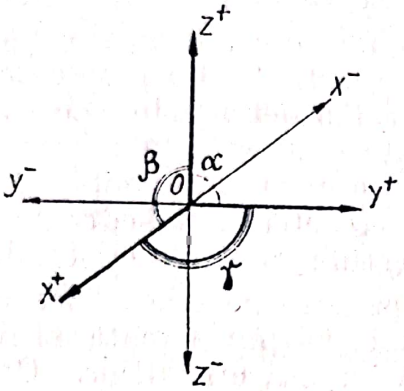



Fig. 2. — Sistem de axe cristalografice (așezare și notare).

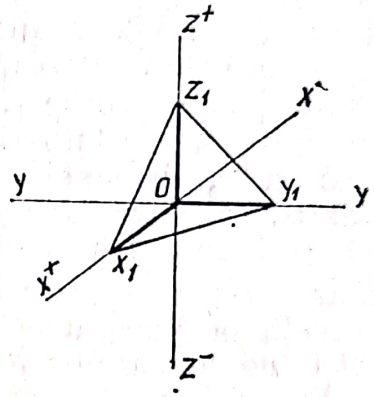



Fig. 3. — Planul unei fețe de cristal în raport cu axele.

trie. În cristalografie, pentru fiecare formă cristalină în parte, axele de coordonate se aleg *prin convenție* în așa fel încît să coincidă cu trei muchii proeminente ale cristalului determinate de intersecția a trei fețe principale. Prelungite în toate direcțiile spațiului cele trei muchii vor forma sistemul de trei axe. În figura 2 se poate vedea modul de așezare și notare. Aceste axe formează între ele unghiuri care nu sînt egale cu 90° decît în anumite cazuri. Notația unghiurilor este următoarea: $zoy = \alpha$; $zox = \beta$; $xoy = \gamma$.

Fiecare față a unui cristal poate fi definită în funcție de aceste axe. Indiferent de valoarea unghiurilor $\alpha$, $\beta$ și $\gamma$, planul unei fețe de cristal în raport cu axele poate lua un număr de trei poziții: $a$ — intersectează toate axele; $b$ — intersectează două axe și este paralel cu a treia; $c$ — intersectează o axă și este paralel cu celelalte două. În primul caz (fig. 3), care este și cazul general, poziția feței va fi determinată de punctele de intersecție ale planului cu cele trei axe. Pe axe vor fi marcate trei segmente, de la origine la aceste intersecții ($Ox_1$, $Oy_1$ și $Oz_1$). Aceste distanțe sînt parametrii feței în raport cu axele care se notează astfel: $Ox_1 = a$; $Oy_1 = b$ și $Oz_1 = c$. Nu trebuie să se confunde acești parametri cu parametrii reticulari notați la fel.

În cristalografia macroscopică, *prin convenție*, o față de cristal bine dezvoltată care intersectează toate axele este considerată fața fundamentală. Tot *prin convenție*, distanța $Oy_1 = b$ a feței fundamentale este considerată egală cu unitatea, unitate arbitrară proprie fiecărei specii cristaline.

Ţinînd seama de toate acestea, raportul celor trei parametri ai feţei fundamentale va fi :

$$a : b : c = a : 1 : c.$$

Aceasta este relaţia axială a feţei fundamentale, iar modul de notare este cel sub formă de rapoarte.

Pentru notarea celorlalte feţe ale cristalului s-a adoptat o a *patra convenţie* şi anume, acestea se raportează la parametrii feţei fundamentale pe care îi vom considera ca fiind unităţi. Aşa de exemplu, pentru o faţă oarecare care taie axele la distanţele $Ox''$, $Oy''$ şi $Oz''$ şi în care $Ox'' = 3Ox'$, $Oy'' = Oy'$ şi $Oz'' = 2Oz'$, notaţia feţei va fi $3a; b; 2c$.

În cazul în care faţa considerată este paralelă cu una din axe, să spunem cu axa $y$, intersectarea ei cu această axă va avea loc la infinit, iar dacă celelalte axe sînt intersectate la distanţele $a$ şi $c$ relaţia axială a acestei feţe va fi :

$$1a : \infty b : 1c.$$

Prin urmare, fiecare faţă a cristalului poate fi determinată în funcţie de parametrii feţei fundamentale înmulţiţi cu un număr întreg care ne indică de cîte ori parametrul respectiv al feţei fundamentale se cuprinde în parametrul feţei considerate

$$ma : nb : oc.$$

Poziţia unei feţe este dată de raportul dintre parametri şi nu de distanţele de pe axe. Această notaţie se numeşte notaţia Weiss.

Încă din 1784, Haüy a dat legea rapoartelor raţionale ale parametrilor :

„Feţele unui cristal sînt astfel aşezate unele faţă de altele încît rapoartele parametrilor lor pe trei axe de coordonate sînt numere raţionale, în general simple".

Această lege arată că feţele unui cristal nu sînt aşezate la întîmplare, între ele există anumite rapoarte numerice simple, deci la un cristal poate apărea numai un număr restrîns de feţe şi prin urmare nu orice plan reticular poate fi şi faţă de cristal.

Parametrii au valori întregi sau fracţionare, care pot fi împărţite fără rest.

Valorile $m$, $n$ şi $o$ se numesc caracteristicile unei feţe oarecare. În cristalografie se folosesc şi valorile reciproce :

$$\frac{1}{m} = h; \quad \frac{1}{n} = k; \quad \frac{1}{o} = l.$$

$h$, $k$ şi $l$ se numesc indicii feţelor, iar raportul $h : k : l$ constituie simbolul feţei. Aceasta este notaţia Miller.

În funcţie de cele de mai sus poziţia unei feţe de cristal va fi determinată de unghiurile de înclinare a axelor ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$), de relaţia axială a feţei fundamentale ($a$, $b$, $c$) şi de indicii feţei ($h$, $k$, $l$).



Scanned with OKEN Scanner

Toate acestea se referă la structura macroscopică a cristalelor.

S-a arătat că un plan reticular cu densitate mare poate deveni față de cristal și se știe că un plan este definit de poziția a trei puncte din plan.

Ținînd seama de acestea se poate considera că parametrii celulei elementare sînt parametrii feței fundamentale definită prin trei noduri aflate în punctele de intersecție ale feței cu axele. În acest fel cele două grupe de parametri notați la fel ($a, b, c$) se confundă. Pe aceeași cale s-a demonstrat și legătura strînsă care există între structura internă și forma exterioară macroscopică.

Prin extensie, orice plan reticular, chiar dacă nu este față de cristal, poate fi notat cu indicii ($h\,k\,l$) proprii.

Între mărimile care definesc cristalul: $\alpha, \beta, \gamma$; $a, b, c$; $h, k, l$ și setul de valori $d$ există o serie de relații matematice care permit calcularea unora din ele atunci cînd se cunosc o parte din celelalte.

Repartizarea ordonată a elementelor exterioare ale cristalelor (fețe, muchii, colțuri) față de un centru, axă sau plan, constituie *simetria cristalului*. Cristalele prezintă centru de simetrie, plane de simetrie și axe de simetrie.

*Centrul de simetrie* este punctul din interiorul cristalului față de care toate elementele formei poliedrice (fețe, muchii, colțuri) sînt situate simetric.

*Planul de simetrie* sau plan de oglindire, se numește acel plan care taie poliedrul în două jumătăți, în așa fel încît una dintre jumătăți să coincidă cu imaginea în oglindă a celeilalte jumătăți.

*Axa de simetrie* este o dreaptă ce străbate cristalul în așa fel încît, prin rotirea cristalului în jurul ei, el revine de $n$ ori în poziția inițială sau în poziție echivalentă.

Cristalele pot avea axe de simetrie *binare*, *ternare*, *cuaternare* sau *senare*, după cum prin rotirea cristalului în jurul lor, o față revine într-o poziție echivalentă cu cea inițială după o rotire de 180°, 120°, 90° și respectiv de 60°.

Elementele de simetrie pot apărea într-un cristal fie singure, fie combinate.

Ținînd seama de principiile geometriei, se disting *230 de grupe spațiale* repartizate în *32 de clase de simetrie* și grupate în *șapte sisteme cristaline*. Cele șapte sisteme cristaline sînt caracterizate prin axele de simetrie, prin unghiurile solide constante între fețe și prin raportul distanțelor (intercepte) măsurate de la intersecția axelor la fețe [1, 2, 3].

În figura 4 sînt reprezentate aceste sisteme cristaline cu unele dintre proprietățile lor mai importante, cum sînt relațiile matematice ale axelor celor șapte sisteme.

Pentru ușurarea explicării formării unei rețele cristaline se consideră că atomii sau ionii monoatomici au formă sferică cu raze diferite după natura elementelor chimice respective.

Atomii sau ionii care se atrag prin forțe neorientate, cum sînt legăturile ionice, manifestă o tendință deosebită de a se aranja cît mai compact pentru a ocupa cît mai mult spațiul disponibil.

Așezarea compactă a unor sfere egale duce la formarea a două tipuri de rețele: *hexagonal-compactă* și *cubic-compactă*.

Scanned with OKEN Scanner

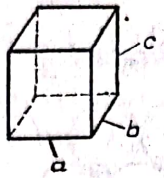
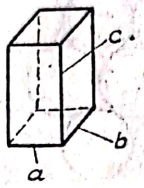
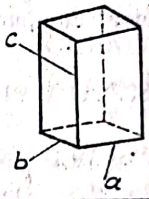
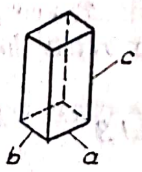
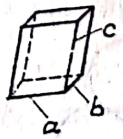
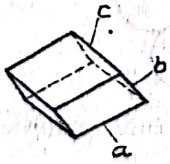
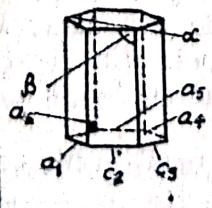
| DENUMIREA SISTEMULUI | | RELAȚIA ÎNTRE MUCHII | RELAȚIA ÎNTRE UNGHIURI |
|---|---|---|---|
| Cubic |   | $a=b=c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| Pătratic |   | $a=b\neq c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| Rombic (sau ortorombic) |   | $a\neq b\neq c$ | $\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| Monoclinic |   | $a\neq b\neq c$ | $\alpha=\gamma=90°\ \beta>90°$ |
| Triclinic |   | $a\neq b\neq c$ | $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$ |
| Romboedric |   | $a=b=c$ | $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$ |
| Hexagonal |   | $a_1=a_2=\ldots=a_5$ = sau $\neq b$ | $\alpha=120°$ $\beta=90°$ |

Fig. 4. — Sistemele cristaline.

Scanned with OKEN Scanner

Așezînd sfere egale pe o suprafață plană, suprafața se umple la maximum atunci cînd sferele se așază așa fel încît legînd centrele lor, să se formeze triunghiuri echilaterale. În al doilea strat, fiecare sferă se

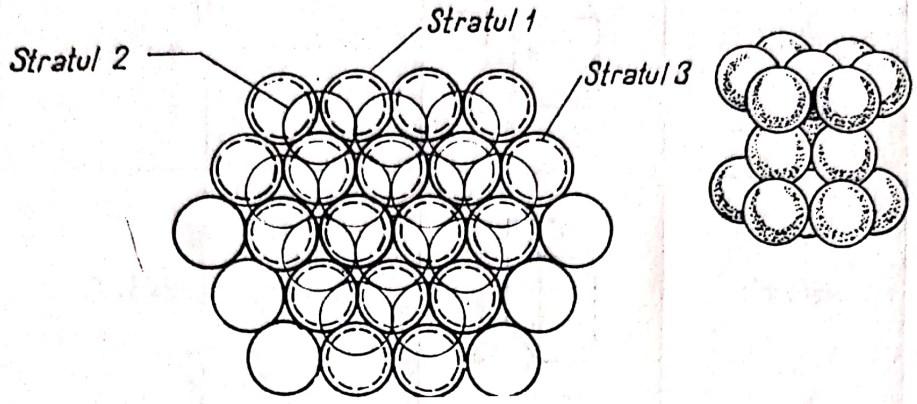



Fig. 5. — Rețea hexagonal compactă.

sprijină pe cîte trei sfere din primul strat. Al treilea strat se poate aranja în două feluri :

a. Sferele din stratul al treilea se așază pe golurile din stratul al doilea, încît ele se suprapun cu sferele din stratul întîi. În stratul al patrulea, sferele au o poziție corespunzătoare celor din stratul al doilea ș.a.m.d. În acest mod se formează o *rețea hexagonal-compactă* (fig. 5).

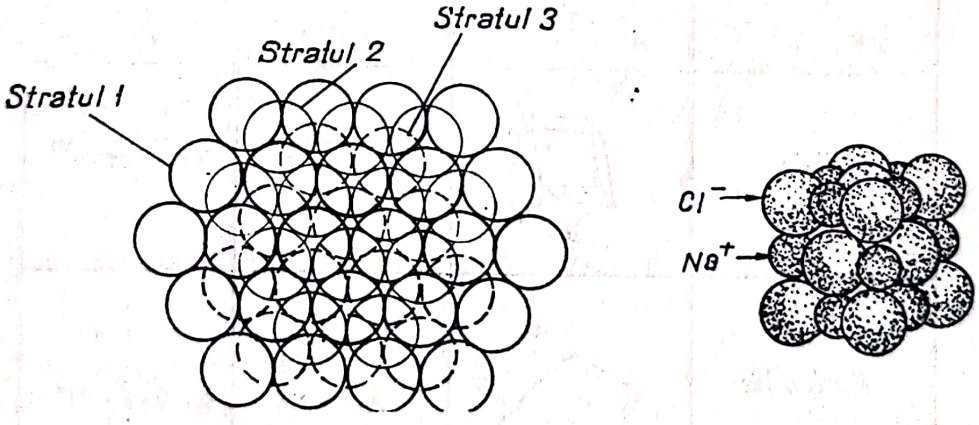



Fig. 6. — Rețea cubic compactă.

b. Sferele din stratul al treilea se așază în golurile corespunzătoare cu golurile din primul strat. Sferele din stratul al patrulea corespund cu sferele din primul strat, iar sferele din stratul al cincilea corespund ca poziție cu sferele din stratul al doilea ș.a.m.d. Se formează astfel o *rețea cubică-compactă* (fig. 6).

În ambele rețele, hexagonal- și cubic-compactă, sferele ocupă 74,05% din volumul cristalului.

Dacă sferele din primul strat se așază așa fel încît unind centrele lor se formează o *rețea cu goluri pătrate*. În al doilea strat sferele se așază

deasupra golurilor formate între patru sfere din primul strat; în al treilea strat se aşază sferele corespunzînd exact cu cele din primul strat ş.a.m.d. În acest mod se formează o reţea cu celule elementare în formă de *cub centrat intern*. Structura formată în acest fel este mai puţin compactă şi sferele ocupă numai 52,37% din volumul cristalului.

În sfîrşit, cînd sferele egale se aşază exact una peste alta în straturi suprapuse, se formează structura cea mai puţin compactă, cu celula elementară paralelipipedică, numită şi *paralelipiped primitiv*, care poate fi cubic sau prismatic.

Anionii $O^{2-}$ şi $F^-$ au raze mari şi ei vin în contact unii cu alţii la o aranjare compactă.

În straturile compacte de sfere egale, fiecare sferă din interiorul cristalului poate fi înconjurată de alte 12 sfere identice şi în acest mod se constituie numărul de coordinaţie 12.

Prin *număr de coordinaţie* sau *liganţă* se înţelege numărul de atomi (ioni) din vecinătatea imediată a unui alt atom cuprins în reţea. Numărul de coordinaţie este o noţiune pur geometrică, fără a fi implicat în natura legăturilor (electrovalenţă, covalenţă etc.) dintre particulele care formează reţeaua cristalină. Numărul de coordinaţie determină tipul reţelei, dar la rîndul lui este determinat de *raportul razelor ionilor*. Elementele de tranziţie cu valenţe inferioare valenţei corespunzătoare grupei din tabloul periodic (valenţa maximă) formează compuşi oxidici cu caracter ionic. În stare de valenţă superioară pot forma oxianioni (ioni complecşi). De ex. $Mn^{7+}$, $Re^{7+}$ $Cr^{6+}$ etc. formează $MnO_4^-$, $ReO_4^-$, $CrO_4^{2-}$ etc., asemănători ionilor $ClO_4^-$, $SO_4^{2-}$ etc. (tabela 1).

## 1.3. FORŢE DE REŢEA. ELECTRONEGATIVITATE

Forţele care ţin împreună particulele componente într-o reţea cristalină, numite *forţe de reţea*, sînt de fapt legăturile chimice (ionice, covalente, metalice) şi legături intermoleculare (forţe van der Waals, forţe ioni-dipoli sau dipoli-dipoli). Legăturile ionice nu sînt orientate în spaţiu, deosebindu-se prin aceasta de legăturile covalente orientate. Legăturile ionice sînt identice în toate direcţiile, constituind o *structură izodesmică*, care nu poate forma oxiioni (ioni complecşi). În cristalele unor substanţe pot exista mai multe feluri de forţe de reţea.

Considerînd natura legăturilor dintre particulele cristalelor se constată că între electrovalenţa pură şi covalenţa pură există o trecere practic continuă. Se manifestă astfel electrovalenţe cu caracter parţial covalent şi legături covalente cu caracter mai mult sau mai puţin electrovalent.

Se utilizează adesea noţiunea de *electronegativitate*, care, după L. Pauling [4], reprezintă forţa cu care un atom dintr-o moleculă atrage asupra sa norul electronic. Valoarea ei permite o exprimare cantitativă a caracterului legăturilor între limitele de *electrovalenţă pură* şi *covalenţă pură* (tabela 2).

O măsură a electronegativităţii poate fi dată de *energia de ionizare I* şi *afinitatea pentru electron A*, care, după Mulliken, se exprimă astfel:

$$X_A = 1/2(I_A + E_A), \qquad (1)$$

*Tabela*

**Razele atomice și ionice ale**

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H 0,37<br>1 −2,06 | | | | | | | | |
| Li 1,55<br>1 +0,60 | Be 1,12<br>2 +0,31 | | | | | | | |
| Na 1,90<br>1 +0,95 | Mg 1,60<br>2 +0,65 | | | | | | | |
| K 2,35<br>1 +1,33 | Ca 1,97<br>2 +0,99 | Sc 1,62<br>3 +0,81 | Ti 1,47<br>2 +0,90<br>4 +0,68 | V 1,34<br>3 +0,74<br>5 +0,59 | Cr 1,27<br>3 +0,69<br>6 +0,52 | Mn 1,26<br>2 +0,80<br>4 +0,60<br>7 +0,46 | Fe 1,26<br>2 +0,76<br>3 +0,64 | Co 1,25<br>2 +0,78<br>3 +0,63 |
| Rb 2,48<br>1 +1,48 | Sr 2,15<br>2 +1,13 | Y 1,80<br>3 +0,93 | Zr 1,60<br>—<br>4 +0,80 | Nb 1,46<br>—<br>5 +0,70 | Mo 1,39<br>4 +0,68<br>6 +0,62 | Tc 1,36<br>—<br>—<br>7 +0,56 | Ru 1,34<br>3 +0,69<br>4 +0,65 | Rh 1,34<br>2 +0,86<br>3 +0,68 |
| Cs 2,67<br>1 +1,69 | Ba 2,22<br>2 +1,35 | La 1,87<br>3 +1,13 | Hf 1,58<br>—<br>4 +0,81 | Ta 1,46<br>—<br>5 +0,73 | W 1,39<br>4 +0,68<br>6 +0,64 | Re 1,37<br>4 +0,72<br>7 +0,56 | Os 1,35<br>—<br>4 +0,67<br>6 +0,65 | Ir 1,36<br>—<br>4 +0,66 |
| Fr<br>1 +1,76 | Ra<br>2 +1,40 | Ac<br>3 +1,18 | | | | | | |

Razele atomice (Å) corespund coordinanței 12.

Razele ionice (Å), coordinanței 6.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ce 1,81<br>3 +1,18<br>4 +1,01 | Pr 1,83<br>3 +1,16<br>4 +0,92 | Nd 1,82<br>3 +1,16 | Pm | Sm<br>3 +1,13 |
| Th<br>3 +1,14<br>4 +0,95 | Pa<br>3 +1,12<br>4 +0,91 | U<br>3 +1,11<br>4 +0,89 | Np<br>3 +1,09<br>4 +0,88 | Pu<br>3 +1,07<br>4 +0,86 |

unde $I_A$ este energia necesară pentru a desprinde un electron dintr-un atom sau dintr-un ion — numită și potențial de ionizare (consum de energie); $E_A$ energia necesară pentru a alipi un electron la un atom pentru a forma un ion negativ, numită afinitate pentru electron (degajare de energie).

Diferența dintre $I_A$ și $E_A$ a unui element poate servi ca o măsură a electronegativității, cînd

$$X_A = I_A - E_A \qquad (2)$$

reprezintă de fapt energia necesară pentru a trece de la ionul negativ al unui element la ionul său pozitiv prin îndepărtarea a doi electroni.

Scanned with OKEN Scanner

*1*

**elementelor (după L. Pauling)**

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | He 1,22 |
| | | | B 0,98<br>3+0,20 | C 0,914<br>4−2,60<br>4+0,15 | N 0,92<br>3−1,71<br>3+0,16<br>5+0,11 | O<br>2−1,40<br>6+0,09 | F 1,33<br>1−1,36<br>7+0,08 | Ne 1,60 |
| | | | Al 1,43<br>3+0,51 | Si 1,32<br>1−2,71<br>4+0,41 | P 1,28<br>3−2,12<br>3+0,44<br>5+0,34 | S 1,27<br>2−1,84<br>4+0,37<br>6+0,29 | Cl 1,81<br>1−1,81<br>5+0,34<br>7+0,27 | Ar 1,92 |
| Ni 1,24<br>2+0,78<br>3+0,62 | Cu 1,28<br>1+0,96<br>2+0,72 | Zn 1,36<br>2+0,74 | Ga 1,41<br>—<br>3+0,62 | Ge 1,37<br>2+0,93<br>4+0,53 | As 1,39<br>3−2,22<br>3+0,58<br>5+0,46 | Se 1,40<br>2−1,98<br>4+0,50<br>6+0,42 | Br 1,95<br>1−1,95<br>5+0,47<br>7+0,39 | Kr 1,98 |
| Pd 1,37<br>2+0,80<br>4+0,65 | Ag 1,44<br>1+1,26 | Cd 1,54<br>2+0,97 | In 1,66<br>1+1,32<br>3+0,81 | Sn 1,62<br>2+1,12<br>4+0,71 | Sb 1,59<br>3−2,45<br>3+0,76<br>5+0,62 | Te 1,60<br>2−2,21<br>4+0,70<br>6+0,56 | I 2,20<br>1−2,16<br>5+0,62<br>7+0,50 | Xe 2,18 |
| Pt 1,38<br>2+0,80<br>4+0,65 | Au 1,44<br>1+1,37<br>3+0,89 | Hg 1,57<br>2+1,10 | Tl 1,71<br>1+1,40<br>3+0,95 | Pb 1,75<br>2+1,20<br>4+0,84 | Bi 1,70<br>3+0,96<br>5+0,74 | Po 1,76 | At<br>7+0,62 | Rn 2,4 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eu 2,04<br>3+1,12 | Gd 2,04<br>3+1,12 | Tb 1,73<br>3+1,09 | Dy 1,77<br>3+1,07 | Ho 1,76<br>3+1,05 | Er 1,75<br>3+1,03 | Tm 1,74<br>3+1,00 | Yb 1,93<br>3+0,99 | Lu 1,74<br>3+0,99 |
| Am<br>3+1,06<br>4+0,85 | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lw |

După L. Pauling, diferența $X$ a unui element oarecare se raportează la cea a litiului ca etalon, obținîndu-se astfel o scară a electronegativităților relative date prin expresia

$$X = \frac{I_A - E_A}{I_{Li} - E_{Li}}, \qquad (3)$$

unde $I_{Li} = 5{,}89$ eV, iar $E_{Li} = 0$.

După cum se vede din tabela 2, fluorul este elementul cel mai electronegativ ($X = 4$), iar metalele alcaline au electronegativitatea mai mică decît unitatea.

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 2*

**Electronegativitatea elementelor (după L. Pauling)**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H<br>2,1 | | | | | | | He<br>— |
| Li<br>1,0 | Be<br>1,5 | B<br>2,0 | C<br>2,5 | N<br>3,0 | O<br>3,5 | F<br>4,0 (4,2) | Ne<br>— |
| Na<br>0,9 | Mg<br>1,2 | Al<br>1,5 | Si<br>1,8 | P<br>2,1 | S<br>2,5 | Cl<br>3,0 | Ar<br>— |
| K<br>0,8 | Ca<br>1,0 | Ga<br>1,6 | Ge<br>1,8 | As<br>2,0 | Se<br>2,4 | Br<br>2,8 | Kr<br>— |
| Rb<br>0,8 | Sr<br>1,0 | In<br>1,7 | Sn<br>1,8 | Sb<br>1,9 | Te<br>2,1 | I<br>2,5 | Xe<br>— |
| Cs<br>0,7 | Ba<br>0,9 | Tl<br>1,8 | Pb<br>1,8 | Bi<br>1,9 | Po<br>2,0 | At<br>2,2 | Rn<br>— |
| Fr<br>0,7 | Ra<br>0,9 | Ac<br>1,1 | | | | | |

*Elementele tranziționale:*

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sc<br>1,3 | Ti<br>1,5 | V<br>1,6 | Cr<br>1,6 | Mn<br>1,5 | Fe<br>1,8 | Co<br>1,8 | Ni<br>1,8 | Cu<br>1,9 | Zn<br>1,6 |
| Y<br>1,3 | Zr<br>1,4 | Nb<br>1,6 | Mo<br>1,8 | Tc<br>1,9 | Ru<br>2,2 | Rh<br>2,2 | Pd<br>2,2 | Ag<br>1,9 | Cd<br>1,7 |
| La<br>1,1 | Hf<br>1,3 | Ta<br>1,5 | W<br>1,7 | Re<br>1,9 | Os<br>2,2 | Ir<br>2,2 | Pt<br>2,2 | Au<br>2,4 | Hg<br>1,9 |

*Lantanidele și actinidele:*

Ce, Pr, Gd, Yb toate = 1,1
Nd, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Lu toate = 1,2

Pm, Eu, Dy = ?

| Th | Pa | U | Np |
|---|---|---|---|
| 1,3 | 1,5 | 1,7 | 1,3 |

O diferență mare între electronegativitățile relative a două elemente indică formarea unei *legături ionice*, ele reacționează mai ușor, avînd căldura de formare mare și respectiv stabilitate mare (tabela 3).

*Tabela 3*

**Caracterul ionic în % în cazul unei legături chimice simple (după L. Pauling)**

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Diferența în electronegativitate<br>Caracterul ionic % | | | | | | 0,1<br>0,5 | 0,2<br>1 | 0,3<br>2 | 0,4<br>4 | 0,5<br>6 | 0,6<br>9 | 0,7<br>12 | 0,8<br>13 |
| Dif. elng.<br>% ionic | | | 0,9<br>19 | 1,0<br>22 | 1,1<br>26 | 1,2<br>30 | 1,3<br>34 | 1,4<br>39 | 1,5<br>43 | 1,6<br>47 | 1,7<br>51 | 1,8<br>55 | 1,9<br>59 |
| Dif. elng.<br>% ionic | 2,0<br>63 | 2,1<br>67 | 2,2<br>70 | 2,3<br>74 | 2,4<br>76 | 2,5<br>79 | 2,6<br>82 | 2,7<br>84 | 2,8<br>86 | 2,9<br>88 | 3,0<br>89 | 3,1<br>91 | 3,2<br>92 |

Cu cît această diferență este mai mică, între cele două elemente se realizează o *legătură covalentă*. Pentru combinații simple cu legături parțial ionice, parțial covalente (*legături polare*) se poate aprecia procentul de electrovalență din diferența electronegativităților relative, așa cum se poate vedea în tabela 3.

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, natura legăturii între doi atomi A şi B se poate deduce calitativ, luînd în considerare numai energia de ionizare. De exemplu, dacă energia de ionizare a atomului A este mică, iar a atomului B este mare, interacţiunea electronilor de valenţă are loc prin transfer de electroni şi natura legăturii este ionică. Dacă energia de ionizare este mare atît pentru A cît şi pentru B, electronii respectivi participă deopotrivă la formarea legăturii şi natura sa devine covalentă. Cînd ambele energii de ionizare sînt mici, se formează legături de natură metalică.

## I.4. REGULILE LUI PAULING PENTRU DETERMINAREA STRUCTURII CRISTALELOR IONICE

La formarea oxizilor metalici tendinţa de coordinare a ionilor metalici cu ioni de oxigen, constituie un factor important în explicarea existenţei compuşilor respectivi. Coordinarea este privită ca un fenomen predominant, care determină aranjarea cationilor şi anionilor într-o grupare închisă, corespunzătoare echilibrului local al sarcinilor lor [3].

Ionii de $O^{2-}$, formînd sfera de coordinare în jurul ionilor metalici, se aranjează compact în grupări închise şi lasă între ei goluri tetraedrice şi octaedrice unde pot intra cationii cu rază mică.

Pe baza experienţei şi a anumitor calcule, L. Pauling [4] a postulat cîteva reguli, care rezumă principiile pentru determinarea structurii, valabile însă numai pentru cristalele cu reţea ionică. Aceste reguli reflectă deosebirile dintre cationi şi anioni relativ la mărimea şi sarcina lor, avînd în cristale roluri diferite. Astfel:

I.4.1. *Regula poliedrului de coordinaţie.* „În jurul fiecărui cation se formează un poliedru de coordinaţie. Distanţa dintre cation şi anion este determinată de suma razelor, iar numărul de coordinaţie de raportul razelor".

Această regulă se bazează pe faptul că anionii situaţi în vîrfurile unor tetraedre, octaedre sau alte poliedre, înconjură cationii. În acest sens, fiecare cation atrage în jurul său mai mulţi anioni, care se apropie de el pînă la distanţa de echilibru. Această distanţă este egală cu suma razelor de reţea a cationului şi anionului:

$$d = rO^{2-} + rM^{x+}.$$

I.4.2. *Regula valenţei.* Tăria fiecărei legături, forţa sa electrostatică, formată de un cation, poate fi definită ca raportul dintre sarcina electrică a cationului ($z$) şi numărul său de coordinare ($n$), deci:

„Într-o reţea ionică stabilă, valenţa fiecărui anion este egală sau aproape egală cu suma forţelor de legătură electrostatică de semn contrar ale cationilor învecinaţi".

De exemplu, în tetraedrul $SiO_4$ din silicaţi, tăria legăturii Si—O este $z/n = 4/4 = 1$. Tot aşa, pentru o legătură Mg—O dintr-o grupare octaedrică $MgO_6$, aflată în cristalul de $Mg_2SiO_4$ (olivină) se deduce o tărie de 2/6, adică 1/3. $GeO_2$ este dimorf, cu coordinaţie patru cu tăria legăturii $4/4 = 1$ şi coordinaţia şase cu tăria $4/6 = 2/3$. În $ZrSiO_4$, zirconiul în mai multe cristale este coordinat octaedric, avînd tăria legăturii $4/6 = 2/3$,

Scanned with OKEN Scanner

dar în alte cristale are număr de coordinaţie 8, tăria legăturii fiind $4/8 = 1/2$.

În tabela 4 sînt redate după L. Pauling [4] raportul razelor şi tăria legăturilor corespunzînd numerelor de coordinaţie ale cîtorva cationi faţă de anionul oxigen $O^{2-}$.

*Tabela 4*

**Raportul razelor, numărul de coordinaţie şi tăria legăturilor unor cationi faţă de oxigen ca anion (după L. Pauling)**

| Ionii | Raportul razelor *rc/ra* | Nr. de coordinaţie | Tăria legăturii |
|---|---|---|---|
| $B^{3+}$ | 0,20 | 3 sau 4 | 1 sau 3/4 |
| $Be^{2+}$ | 0,25 | 4 | 1/2 |
| $Li^{+}$ | 0,34 | 4 | 1/4 |
| $Si^{4+}$ | 0,37 | 4 sau 6 | 1 |
| $Al^{3+}$ | 0,41 | 4, 5, 6 | 3/4 sau 1/2 |
| $Ge^{4+}$ | 0,43 | 4,6 | 1 sau 2/3 |
| $Mg^{2+}$ | 0,47 | 6 | 1/3 |
| $Na^{+}$ | 0,54 | 6,8 | 1/6 |
| $Ti^{4+}$ | 0,55 | 6 | 2/3 |
| $Sc^{3+}$ | 0,60 | 6 | 1/2 |
| $Zr^{4+}$ | 0,62 | 6,8 | 2/3 sau 1/2 |
| $Ca^{2+}$ | 0,67 | 7, 8, 9 | 1/4 |
| $Ce^{4+}$ | 0,72 | 8 | 1/2 |
| $K^{+}$ | 0,75 | 6,7,8,9,10,12 | 1/9 |
| $Cs^{+}$ | 0,96 | 12 | 1/12 |

Un calcul geometric arată că între anumite limite ale valorilor raportului dintre razele cation/anion se formează, de obicei, o anumită coordinaţie şi deci o anumită reţea structurală, aşa cum se reprezintă în tabela 5.

*Tabela 5*

**Raportul razelor corespunzînd celor mai frecvente poliedre de coordinaţie**

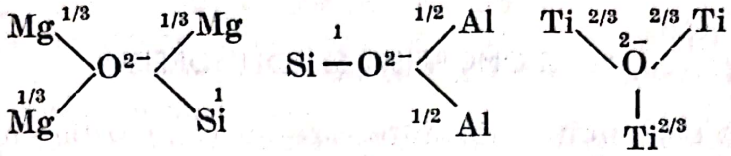
| Raportul razelor *rc/ra* | Nr. de coordinaţie | Structura plană sau poliedrică |
|---|---|---|
| 0,155 | 2 | liniară |
| 0,225 | 3 | triunghiulară |
| 0,414 | 4 | tetraedrică |
| 0,732 | 6 | octaedrică |
| 1,000 | 8 | cubică |
| | 12 | dodecaedrică |

Acestea corespund cu determinările experimentale, în cazul cînd ionii nu sînt polarizabili, legăturile dintre ei fiind pur electrostatice. Structura reţelelor se abate de la aceste cazuri ideale cînd caracterul legăturilor devine parţial sau total covalent. După Pauling tocmai tăria legăturilor electrostatice constituie un criteriu de deosebire între oxizii dubli şi oxizii salini.

În consecinţă, într-un poliedru format cu diferiţi ioni, tăriile legăturilor pot avea valori diferite $z/n$, dar suma acestora trebuie să fie echivalentă cu $-2$, sarcina ionului de oxigen, adică:

$$-2 = z_{1/n_1} + z_{2/n_2} + z_{3/n_3} + \ldots$$

Această regulă presupune că în cristalele ionice sarcinile electrice sînt neutralizate local. Astfel că sarcina ionului $O^{2-}$ poate fi satisfăcută de legături de diferite tării [5]. De exemplu, în diagramele de mai jos se reprezintă situaţiile în $Mg_2SiO_4$, într-un alumino-silicat şi în $TiO_2$ (rutil), unde avem respectiv tăriile legăturilor 1/3, 1/2 sau 2/3 :




I.4.3. *Colţuri, muchii şi feţe comune la poliedrele de coordinaţie.* Într-un cristal poliedrele de coordinaţie se pot uni prin colţuri, muchii sau feţe. Aceste moduri de unire a poliedrelor acţionează diferit asupra stabilităţii reţelei cristaline, regulă exprimată după cum urmează :

„Muchiile comune şi în special feţele comune micşorează stabilitatea unei reţele de coordinaţie. Acţiunea este cu atît mai mare, cu cît mai mare este valenţa şi mai mic numărul de coordinaţie a cationilor" [4].

De exemplu, în $TiO_2$ titanul este coordinat octaedric, dar în cele trei forme naturale (rutil, brookit şi anatas), rutilul are cîte două muchii octaedrice comune, brookitul trei, iar anatasul cîte 4 muchii comune. De aici şi faptul că rutilul este mai stabil decît brookitul şi anatasul.

Micşorarea stabilităţii în reţelele cristaline se datoreşte respingerii electrostatice între cationi. De unde rezultă că stabilitatea reţelei scade odată cu micşorarea distanţei dintre cationi. În cazul unei reţele în care două tetraedre regulate au o muchie comună distanţa dintre cationii situaţi în mijlocul tetraedrelor este de numai 58% din distanţa existentă în cazul cînd tetraedrele se unesc prin colţuri. Dacă tetraedrele au o suprafaţă comună, distanţa dintre cationi se micşorează pînă la 33%.

În cazul octaedrelor regulate, distanţa dintre centrele lor se micşorează numai la 71%, cînd au o muchie comună şi respectiv la 58%, cînd au o faţă comună. Deci efectul punerii în comun a muchiilor sau feţelor, la octaedre este mai puţin pronunţat decît la tetraedre.

De aici rezultă încă o regulă, postulată de L. Pauling [4] astfel :

„În cristale cu cationi diferiţi, aceia care au valenţă mai mare şi număr de coordinare mai mic împiedică formarea poliedrelor cu colţuri, muchii sau feţe comune".

Prin urmare, cationii cu sarcină electrică mare se menţin cît mai departe cu putinţă unii de alţii, astfel încît contribuţia respingerii lor electrostatice la energia de reţea să rămînă cît mai mică posibil.

## I.5. REŢELE STRATIFICATE

Există cristale care au o structură stratificată, formată din plane paralele de atomi cu dezvoltare infinită în două dimensiuni. Fiecare strat constă dintr-o structură compactă de două sau trei plane de atomi nemetalici în golurile cărora intră atomi (ioni) metalici. Atomii care formează stratul se leagă între ei covalent sau parţial covalent, parţial ionic. Între straturi acţionează legături slabe Van der Waals.

Scanned with OKEN Scanner

Mulți oxizi metalici, sulfuri și halogenuri cristaline au structură stratificată. În acest fel de structuri, ionul metalic are numărul de coordinație șase, iar cel al anionului este trei. De exemplu $LiVO_2(Li_2O \cdot V_2O_3)$; $LiCrO_2(Li_2O \cdot Cr_2O_3)$, $LiNiO_2(Li_2O \cdot Ni_2O_3)$ au o structură tip strat.

Oxizii solizi ai elementelor nemetalice au structură de lanț. Așa sînt oxizii $SeO_2$, $Sb_2O_3$ etc.

## I.6. IZOMORFISM ȘI POLIMORFISM

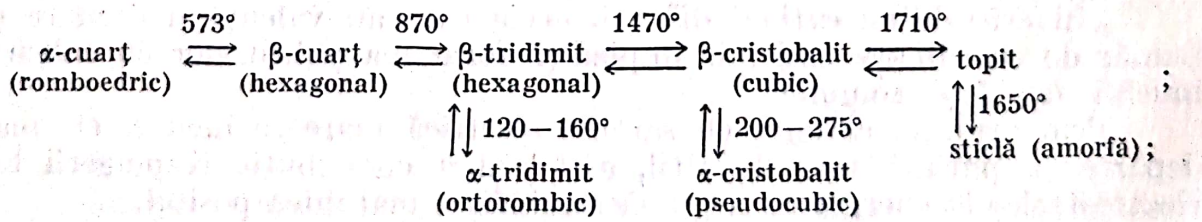
Două sau mai multe substanțe care au compoziție chimică asemănătoare și cristalizează obișnuit în forme cristaline identice se numesc *substanțe izomorfe* (dimorfe, polimorfe).

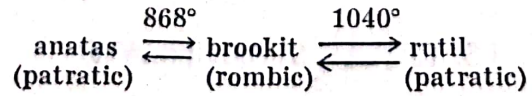
De exemplu, carbonații de Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, cristalizați toți în formă romboedrică, sînt compuși izomorfi. Carbonatul de calciu este dimorf cristalizînd în sistemele hexagonal (calcita) și ortorombic (aragonita). Bioxidul de titan este un compus *trimorf* existînd în varietățile *anatas* (tetragonal), *rutil* (tetragonal cu 2 axe diferite de ale anatasului) și *brookit* (ortorombic). Există și compuși izomorfi care nu sînt asemănători din punct de vedere chimic. De exemplu, $NaNO_3$ și $CaCO_3$ cristalizează hexagonal de formă calcită.

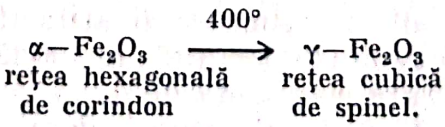
În general raza atomilor (ionilor) este decisivă pentru aranjarea lor în rețeaua cristalină, dar această aranjare poate fi influențată de polimerizarea ionilor. Deci structura cristalină a unei substanțe este determinată de mărimea și proprietățile de polimerizare ale particulelor constitutive (V. Goldschmidt). În consecință, substanțele izomorfe nu trebuie să aibă neapărat o compoziție chimică similară, dar este necesar să posede o structură de rețea asemănătoare.

Unii oxizi simpli sau dubli prezintă transformări polimorfe, în funcție de temperatură, avînd o anumită structură la temperaturi joase și o altă structură la temperaturi înalte. De obicei atomii centrali au număr de coordinație diferit la cele două temperaturi, joasă sau înaltă.

Dăm ca exemplu transformările polimorfe ale bioxidului de siliciu (cuarț, tridimit, cristobalit), ale bioxidului de titan și ale oxizilor de fier:




Există transformări polimorfe reversibile (*enantiotrope*) și ireversibile (*monotrope*).

## I.7. SOLUȚII SOLIDE

Compușii izomorfi sînt capabili să se amestece prin topire sau în soluție, în proporții variabile, pentru a forma cristale omogene, *cristale mixte* (Mitscherlich).

În amestecurile izomorfe doi oxizi se pot înlocui parțial și reciproc între ei fără să se modifice forma cristalină.

Cristalele omogene sau mixte se numesc și *soluții solide*. Pentru a se forma soluții solide este necesar ca legăturile chimice dintre particule, în cristal, să fie de același tip.

Soluția solidă a unui oxid în altul, în care diferiții ioni metalici ocupă întîmplător pozițiile cationilor, este cel mai simplu tip de structură a unui oxid dublu.

La unele sisteme oxidice (oxizi dubli), soluțiile solide se pot forma într-un domeniu larg de compoziții variabile. De exemplu, $CeO_2$ formează cu $UO_2$ o serie continuă de soluții solide, pe întreg domeniul de la $CeO_2$ pur pînă la $UO_2$ pur.

În alte cazuri însă, două substanțe nu se pot amesteca pentru a forma cristale mixte decît între anumite limite de concentrație, influențate de mărimea relativă a razelor cationice. De exemplu, în oxidul de nichel, NiO, ionii de $Ni^{2+}$ pot fi substituiți în oarecare măsură cu ioni de $Zn^{2+}$, fără a forma soluții solide în serie largă.

Un exemplu de combinații oxidice mai complexe este clasa *granaților* cu formula generală:

$$M^{II}M^{III}_2(SiO_4)_3 \text{ sau } 3M^{II}O \cdot M^{III}_2O_3 \cdot 3SiO_2$$

în care $M^{II}$ = Mg, Ca, Mn, Fe(II) etc., iar $M^{III}$ = Al, Cr, Fe(III), Mn(III).

Oxizii metalelor bivalente formează un sistem de înlocuire reciprocă, iar oxizii metalelor trivalente alt sistem, care pot varia în diferite proporții în compoziția granaților. Asemenea sisteme de înlocuire mai sînt încă și $SiO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$, $SnO_2$, PbO în oxizii dubli și silicați; $As_2O_5$, $Sb_2O_3$, $Bi_2O_3$ în oxizi și sulfuri; Mo, W în oxizii respectivi etc.

Atunci cînd un element prezintă două stări de oxidare ($Fe^{3+}$ și $Fe^{2+}$ sau $Ti^{3+}$ și $Ti^{4+}$ etc.) se pot forma soluții solide cu structură caracteristică de oxizi dubli: $Ti_3O_5$ ($Ti_2O_3 \cdot TiO_2$), $Fe_2TiO_5$ ($Fe_2O_3 \cdot TiO_2$), $Al_2TiO_5$($Al_2O_3 \cdot TiO_2$) etc.

În cristalele mixte (soluții solide) unghiurile dintre fețe păstrează valorile sistemului cristalin respectiv, dar proprietățile fizice (punct de topire, greutate specifică, duritate, indice de refracție etc.) sînt funcție continuă de compoziția soluțiilor solide.

Prin răcire, topitura amestecului, indiferent de proporția componenților, se întărește formînd cristale mixte. Dacă se reprezintă temperaturile de topire și cele de solidificare ale unui amestec de doi componenți, în diagrama de fază (fig. 7) se înscriu două curbe, *curba liquidus* (curba superioară) și *curba solidus* (curba inferioară). Cele două curbe se întîlnesc la capete în *A* și *B* reprezentînd punctele de topire ale celor doi componenți în stare pură. Cristalele separate conțin totdeauna ambii componenți, iar conținutul lor relativ depinde de compoziția topiturii. Curbele solidus caracterizează compoziția cristalelor separate la diferite tempera-

Scanned with OKEN Scanner

turi şi se află în echilibru cu topitura, care are compoziţia indicată de curba liquidus, pentru temperatura considerată.

Pe diagramă (fig. 7), în regiunea *I* este domeniul topiturii omogene (lichid); în regiunea *II* este lichid plus solid, iar în regiunea *III* se află numai cristale mixte, soluţia solidă.

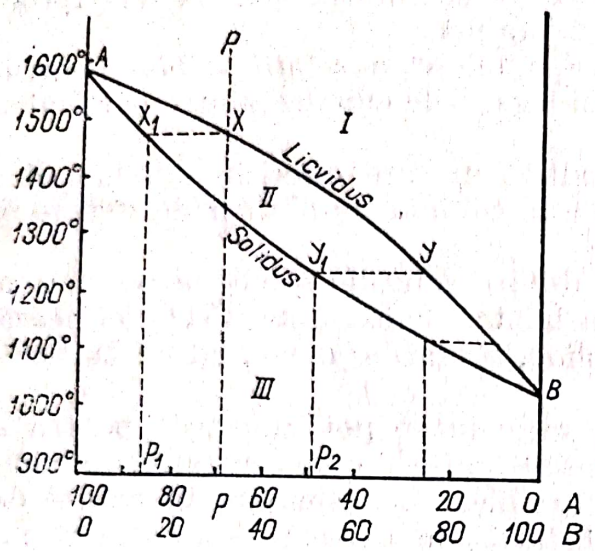



Fig. 7. — Diagrama de faze la formarea unei soluţii solide în amestecul a doi componenţi.

Să considerăm topitura în punctul *P*, din regiunea *I*, de compoziţie *a*% din A şi *b*% din B. Cu scăderea temperaturii se atinge punctul *X* de pe curba liquidus. Cristalele formate aici vor conţine o cantitate mai mare din compusul A, care are temperatura de topire mai ridicată. Paralela trasă din punctul *X* la axa absciselor, taie curba solidus în punctul $X_1$. Dacă de aici coborîm o perpendiculară $X_1p_1$ pe abscisă, vom obţine compoziţia cristalelor mixte separate. Cînd temperatura scade topitura se îmbogăţeşte continuu în componentul B, pe măsură ce cristalizează tot mai mult din componentul A. În acest fel şi componentul B participă din ce în ce mai mult la formarea fazei solide. Compoziţia fazei solide se schimbă de-a lungul curbei $X_1Y_1$, iar a fazei lichide de-a lungul curbei $XY$. Compoziţia cristalelor mixte variind de-a lungul curbei solidus de la $X_1$ spre $Y_1$, se îmbogăţeşte în componentul B. Compoziţia cristalelor din punctul $Y_1$ corespunde celei indicate de piciorul perpendicularei $Y_1p_2$.

Uneori, în aceste condiţii se formează cristale izomorfe în zone diferite. În interiorul cristalului o zonă mai bogată în componentul A, este învelită de un strat cristalin cu compoziţie corespunzătoare punctului $Y_1$.

Alteori diagramele cristalelor mixte sînt mai complexe, prezentînd un maxim sau un minim, puncte în care curbele liquidus şi solidus coincid.

Există şi cazuri cînd diagramele sînt şi mai complexe, atunci cînd cristalele mixte se formează numai între anumite limite de concentraţie.

## I.8. ALTE TIPURI DE REŢELE

I.8.1. *Combinaţii nestoechiometrice. Defecte de reţea.* Combinaţii în stare solidă, mai ales oxizii şi sulfurile metalelor tranziţionale, prezintă adeseori compoziţii în care atomii nu intră în rapoarte de numere întregi şi mici, în conformitate cu legea proporţiilor definite (Proust, Dalton), deci au o compoziţie nestoechiometrică. Fenomen studiat de N. S. Kurnakov (1860—1941).

Combinaţii de tipul FeO (wüstita) şi FeS (pirotina) menţionate ca avînd o compoziţie nestoechiometrică, au fost numite de Kurnakov *nedaltonide* sau *bertholide*.

Scanned with OKEN Scanner

Nestoechiometria unor combinaţii decurge din anumite particularităţi ale reţelelor cristaline, din anumite imperfecţiuni sau defecte ale acestora şi deci nu pune în discuţie valabilitatea legilor proporţiilor definite, respectiv multiple.

Într-o reţea cristalină, locul unui anion sau al unui cation poate să rămînă neocupat, *defect Schottky* (fig. 8*a*); neutralitatea electrică

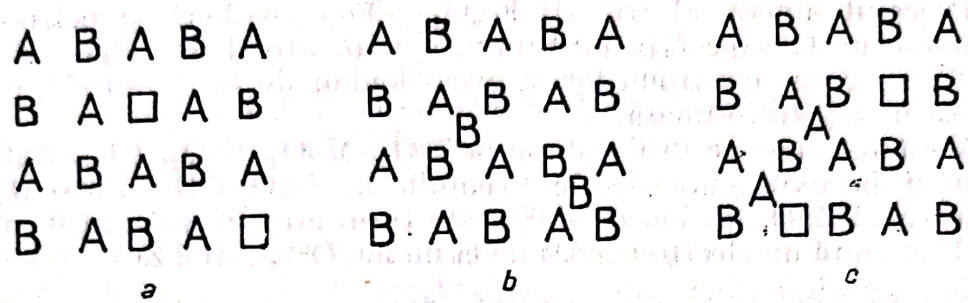



Fig. 8. — Reţele cristaline cu defecte:
*a* — defecte Schottky; *b* — exces de cationi; *c* — defecte Frenkel.

a cristalului se menţine prin variaţia valenţei altui ion de acelaşi fel sau de semn contrar.

Există reţele cu exces de cationi (fig. 8*b*) sau anioni, ca urmare a prezenţei unui număr de cationi sau anioni în plus în interstiţii.

În alte cazuri un ion poate părăsi poziţia sa normală, care rămîne vacantă şi se poate intercala interstiţial între alţi ioni în reţea, formînd aşa-numitul *defect Frenkel* (fig. 8*c*). Formarea lacunelor nu modifică formula stoechiometrică. O deviere de la stoechiometrie este posibilă numai atunci cînd ionii migratori părăsesc reţeaua cristalină. De remarcat este faptul că cele mai frecvente lacune sînt lacunele cationice în anumite reţele cristaline, de exemplu cele de tip NaCl.

Există şi alte defecte ale reţelelor cristaline ale combinaţiilor binare obişnuite (oxizi unari) ca şi ale oxizilor dubli (binari, ternari etc.).

Dacă considerăm wüstita, FeO, ea are o compoziţie variabilă de la $FeO_{1,05}$ la $FeO_{1,19}$ (sau 100 Fe : 105 O şi 100 Fe : 119 O). Rămîne de precizat dacă substanţa conţine exces de oxigen (oxigen interstiţial) sau dacă ionii de fier sînt mai puţini. Dacă ar avea oxigen în plus, faţă de raportul stoechiometric, atunci densitatea ar trebui să crească odată cu creşterea conţinutului de oxigen, iar în cel de-al doilea caz ar trebui să scadă, faţă de densitatea compusului FeO (cu raport exact stoechiometric). Densitatea *compusului ideal* s-a calculat din dimensiunile celulei elementare a cristalului stabilite cu ajutorul razelor X. Determinările experimentale pe această cale au dovedit că FeO este deficient în fier, deci din reţeaua ideală a monoxidului de fier lipsesc atomi de Fe, dar reţeaua nu este modificată. În consecinţă s-a dovedit că *oxidul de fier* are o compoziţie cuprinsă între $FeO_{1,05}$ şi $FeO_{1,19}$ la 1400°. Lipsesc deci din reţea 5—19% cationi $Fe^{2+}$, iar un număr echivalent din ionii $Fe^{2+}$ rămaşi se transformă în $Fe^{3+}$, pentru ca să se păstreze neutralitatea cristalului.

Cei trei oxizi ai fierului, aflîndu-se în echilibru cu oxigenul din aer, se pot transforma polimorf la diferite temperaturi (v. p. 28):

$$FeO \rightleftarrows Fe_3O_4 \rightleftarrows Fe_2O_3$$

ceea ce se mai poate scrie şi

$$FeO \rightarrow FeO_{1,33} \rightarrow FeO_{1,5}$$

Aceste transformări se pot explica astfel: FeO sau $Fe_3O_4$, formînd reţele compacte de ioni $O^{2-}$, cu ioni $Fe^{2+(3+)}$ în goluri octaedrice, se măresc alipind la suprafaţa cristalelor ioni de $O^{2-}$ proveniţi din moleculele de $O_2$ adsorbite din aer. Electronii necesari formării $O^{2-}$ sînt cedaţi de ionii $Fe^{2+}$, care trec în $Fe^{3+}$, iar aceşti ioni $Fe^{3+}$ migrează în reţea, repartizîndu-se uniform în golurile octaedrice nou formate.

Procesul invers, al trecerii $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ se petrece prin desprindere de la suprafaţa cristalului a unor atomi de oxigen, după ce ionii $O^{2-}$ au cedat electronii lor în exces ionilor de $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, concentrîndu-se în reţeaua rămasă.

Acest fenomen se întîlneşte şi la $TiO_2$, $MoO_2$, $CeO_2$, $UO_2$, ZnO etc., precum şi la oxizii micşti, de exemplu la $BaO \cdot TiO_2$, $CoO \cdot Al_2O_3$...

În cazul ZnO, un ion de $Zn^{2+}$ este transferat în interstiţiile reţelei, captînd totodată un electron cedat de la un ion $O^{2-}$, astfel $Zn^{2+} + e \rightarrow Zn^+$ şi $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$, iar anionul $2O^{2-} \xrightarrow{-4e} O_2$ şi moleculele de $O_2$ părăsesc sistemul.

În cazul foarte rar al lacunelor anionice dăm ca exemplu oxizii $CeO_{2-x}$ şi $PrO_{2-x}$, avînd cationii cu raze apropiate ca dimensiune. În cele ce urmează se arată cîteva mecanisme posibile de non-stoechiometrie, care duc la compuşi binari conţinînd un acelaşi cation cu două valenţe diferite [6]:

$$Fe_{1-x}O: \quad 3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square C$$
$$CeO_{2-x}: \quad 2Ce^{4+} + O^{2-} \rightarrow 2Ce^{3+} + \square A$$
$$UO_{2-x}: \quad 2U^{4+} + \square A \rightarrow 2U^{5+} + O^{2-}$$
$$Zn_{1+x}O: \quad \square C \rightarrow Zn$$

Non-stoechiometria este favorizată şi prin micşorarea electronegativităţii anionului şi creşterea polarizabilităţii respective. De exemplu, domeniile de existenţă pentru oxizi vor fi mai mari decît pentru fluoruri etc.

În compuşii ternari şi cuaternari, conţinînd un element în două grade de oxidare diferite, non-stoechiometria se datoreşte fie unui mecanism de substituţie, fie rezultînd prin inserţie.

I.8.2. *Compuşi de substituţie.* Substituţiile cationice sînt mult mai frecvente şi se întîlnesc în toate structurile suficient de stabile pentru ioni cu sarcini şi dimensiuni diferite. De exemplu, compusul în fază spinelică

$$Mn_{1+x}\,Ti^{IV}_{x}\,Ti^{III}_{2(1-x)}\,O_4$$

este caracterizat prin mecanismul de substituţie: $2Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Mn^{2+}$.

Tot aşa, compusul în fază perovskitică

$$La_xSr_{1-x}Mn^{III}_{x}Mn^{IV}_{1-x}O_3$$

este caracterizat prin substituţie, după mecanismul următor:

$$Mn^{3+} + La^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Sr^{2+}$$

Deci, în astfel de substituţii suma sarcinilor cationilor se păstrează.

Atunci cînd un anion este înlocuit cu altul de sarcină diferită, are loc concomitent o variaţie a sarcinii cationului.

De exemplu, dacă în magnetită, $Fe_3O_4$, se substituie oxigen prin fluor, rezultă compusul:

$$Fe^{II}_{1+x}Fe^{III}_{2-x}O_{4-x}F_x$$

cu un domeniu larg de existenţă depinzînd de valoarea lui $x$.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

# STRUCTURI CRISTALINE TIP

## II.1. STRUCTURI DE OXIZI METALICI SIMPLI

În cele ce urmează vom descrie cîteva structuri tip (cele mai des întîlnite) după care cristalizează diferiţii oxizi simpli sau dubli, servind şi la clasificarea lor. Astfel, la oxizii simpli avem :

1. *Structura clorurii de sodiu* este o reţea cubică dintre cele mai simple (cub cu feţe centrate). Ionii de $Na^+$ şi $Cl^-$ ocupă alternativ nodurile reţelei (fig. 9). Între ionii din reţea se exercită forţe de legătură electrostatice, care plecînd de la fiecare ion se răspîndesc uniform în toate direcţiile spaţiului. Coordinaţia este 6 : 6, adică fiecare ion este înconjurat de 6 ioni de semn contrar.

Structura reţelei clorurii de sodiu se întîlneşte în oxizii unor metale bivalente (v. tabela 6).

2. *Structura iodurii de cesiu* (fig. 10) este o reţea cubică (cub centrat intern), în care fiecare ion de $Cs^+$ şi $I^-$ este înconjurat de un cub de ioni de semn contrar. Coordinaţia 8 : 8.

3. *Structura fluoritei*, $CaF_2$ (fig. 11). Fluorita are o reţea cubică centrată, în care ionii $F^-$ ($r = 1{,}33$ Å) se află în colţurile cubului, iar ionii de $Ca^{2+}$ ($r = 0{,}99$ Å) ocupă centrele cuburilor. Fiecare ion de $Ca^{2+}$ este înconjurat cubic de 8 ioni de $F^-$, iar fiecare ion de $F^-$ este înconjurat tetraedric de 4 ioni de $Ca^{2+}$. Coordinaţia 8 : 4.

În această formă cristalizează unii oxizi de compoziţie $MO_2$, cum sînt $CeO_2$, $ThO_2$... (v. tabela 6).

4. *Structura antifluoritei* este geometric identică cu a fluoritei, dar în care poziţiile ionilor pozitivi şi negativi sînt interschimbate (fig. 11). Coordinaţia în structura antifluoritei este 4 : 8. Astfel de structură se întîlneşte la oxizii metalelor alcaline, $M_2O$ (v. tabela 6).

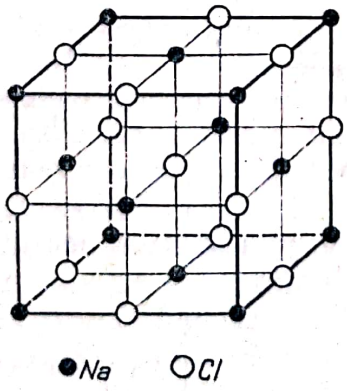



Fig. 9. — Structura clorurii de sodiu.

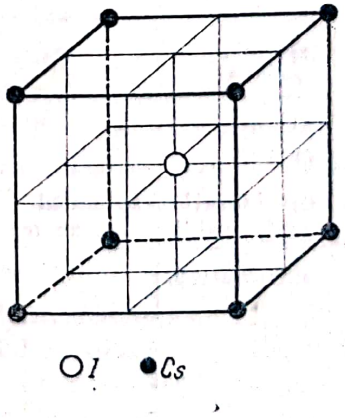



Fig. 10. — Structura iodurii de cesiu.

*Tabela 6*

**Structura cristalină a unor oxizi simpli**

| Formula | Structura | Reţeaua ionilor de oxigen | Poziţia ionilor metalici | Nr. de coordinaţie M : O | Exemple, oxizi de... |
|---|---|---|---|---|---|
| $M_2O$ | antifluorită | c.c. 1/2 centr. cub. | colţurile cubului | 4 : 8 | $Li_2O$, $Na_2O$, $K_2O$, $Rb_2O$ ($MoO_3$, PbO, $As_2O_3$, $Cs_2O$) |
| | cuprit | c.c. | tetraedric | 2 : 4 | $Cu_2O$, $Ag_2O$ |
| MO | NaCl | c.f.c. | goluri octaedrice | 6 : 6 | MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, $VO^a$, MnO, FeO, CoO, NiO, $TiO^a$, $NbO^a$ |
| | blendă cu Zn | c.f.c. | 1/2 gol. tetraedr. | 4 : 4 | BeO |
| | wurtzită | h.c. | 1/2 gol. tetraedr. | 4 : 4 | ZnO |
| $MO_2$ | fluorită | c.c. colţ. cub. | 1/2 din centrele cuburilor | 8 : 4 | $ZrO_2^c$ $HfO_2^c$, $ThO_2$, $CeO_2$, $UO_2$, $PrO_2$, $NpO_2$, $PuO_2$, $CmO_2$, $PoO_2$ |
| | rutil | h.c. | 1/2 gol. octaedr. | 6 : 3 | $GeO_2$, $SnO_2$, $PbO_2$, $TiO_2$, $VO_2^a$ $CrO_2$, $MnO_2$, $TcO_2^a$, $ReO_2^a$, $NbO_2^d$, $MoO_2^a$, $WO_2^a$, $RhO_2$, $TeO_2$, $RuO_2$, $OsO_2$, $IrO_2$, $PtO_2$ |
| | silice | polimer infinit | Si tetraedr. | 4 : 2 | $SiO_2$, $GeO_2$ |
| $MO_3$ | $ReO_3$ | c.f.c. numai f.c. | gol. octaedrice numai centr. cub. | 6 : 2 | $ReO_3$, $CrO_3$, $WO_3$ |
| $M_2O_3$ | corindon | h.c. | 2/3 gol. octaedr. | 6 : 4 | $\alpha-Al_2O_3$, $\alpha-Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$, $Ti_2O_3$, $V_2O_3$, $\alpha-Ga_2O_3$, $Rh_2O_3$, $Mn_2O_3$ |
| | pămînt. rare A | | | 7 : 6 şi 4 | $La_2O_3$, $Ce_2O_3$, $Pr_2O_3$, $Nd_2O_3$ |
| | pămînt. rare C | | | 6 : 4 | $Ga_2O$, $In_2O_3$, $Tl_2O_3$, $Mn_2O_3$ şi $Ln_2O_3$ |
| Structură în straturi | consideraţi oxizi dubli | spinelică (v. acolo) | $M^{II}$ şi $M^{IV}$ | | $Pb_3O_4$, $Fe_3O_4$, $Mn_3O_4$, $Co_3O_4$ |
| | antifluorită | | | 4 : 8 | $Cs_2O$, $MoO_3$, $As_2O_3$, PbO, SnO |
| Structură în lanţ | | | | | $Sb_2O_3$, $SeO_2$, $CrO_3$ |
| Molecule finite distincte | | | | | $As_4O_6$, $Sb_4O_6$, $OsO_4$ |
| Molecule simple cu legături esenţial covalente | | | | | Oxizii elementelor nemetalice |

5. *Structura rutilului*, $TiO_2$ (fig. 12), este formată dintr-o rețea de ioni $O^{2-}$ aranjați hexagonal compact în care jumătate din golurile octaedrice sînt ocupate de ionii de $Ti^{4+}$. În rețeaua rutilului, titanul are numărul de coordinație 6, fiind înconjurat de 6 ioni de $O^{2-}$ aranjați

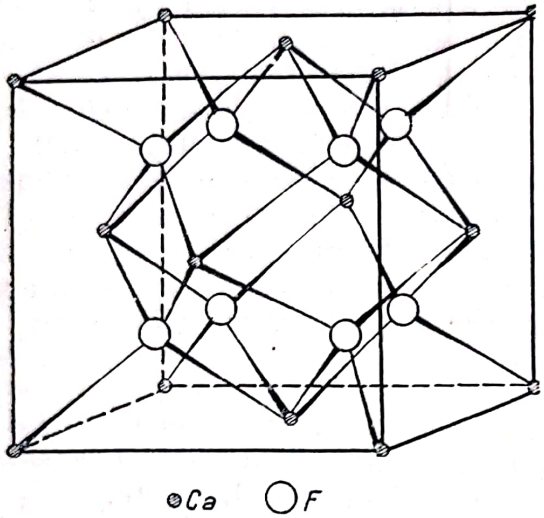



Fig. 11. — Structura fluorurii de calciu (fluorita).

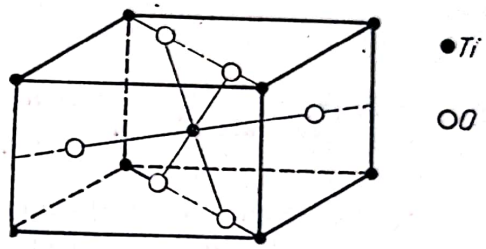



Fig. 12. — Structura rutilului ($TiO_2$).

octaedric. Fiecare ion de $O^{2-}$ este înconjurat de 3 ioni $Ti^{4+}$ aranjați într-un plan. Coordinație 6 : 3.

În afară de $TiO_2$, cristalizează astfel $GeO_2$, $SnO_2$ etc. (v. tabela 6).

6. *Structura corindonului*, $\alpha$-$Al_2O_3$, este formată din ioni de $O^{2-}$ aranjați hexagonal compact, compensați electrostatic de ionii de $Al^{3+}$, care ocupă simetric două treimi din golurile octaedrice ale rețelei. Fiecare ion de $Al^{3+}$ este înconjurat de 6 ioni de $O^{2-}$ și fiecare ion de $O^{2-}$ de 4 ioni de $Al^{3+}$. Legăturile între atomi în acest fel de cristale au caracter parțial covalent. Coordinația 6 : 4. Astfel de structură prezintă oxizii de Fe, Cr etc. (tabela 6).

Oxidul de aluminiu este dimorf. Rețeaua oxidului $\gamma$-$Al_2O_3$ se deosebește de cea a formei $\alpha$-$Al_2O_3$, prin faptul că ionii de $O^{2-}$ sînt aranjați cubic compact, iar ionii de $Al^{3+}$ ocupă golurile octaedrice ale acestei rețele.

7. *Structura oxidului de reniu*, $ReO_3$ (fig. 13), este derivată din structura perovskitei (vezi mai departe), în care se îndepărtează ionii de $Ca^{2+}$ din colțurile cubului, iar ionii de $Ti^{4+}$ se înlocuiesc cu ioni de $Re^{6+}$. La rîndul său, fiecare ion de $Re^{6+}$, ca ion central, este înconjurat octaedric de 6 ioni de $O^{2-}$, iar fiecare ion de $O^{2-}$ are în apropiere 2 ioni de $Re^{6+}$. Coordinație 6 : 2.

8. *Structura blendei și a wurtzitei*, ZnS (fig. 14). Sulfura de zinc naturală se găsește sub formă de blendă — cristalizată în sistemul cubic — și mai rar sub formă de wurtzită — cristalizată în sistemul hexagonal. În aceste două modificații fiecare atom de zinc este înconjurat de 4 atomi de S și invers, fiecare atom de sulf are în jurul lui 4 atomi de Zn. Deci coordinația este 4 : 4 în ambele modificații.

Scanned with OKEN Scanner

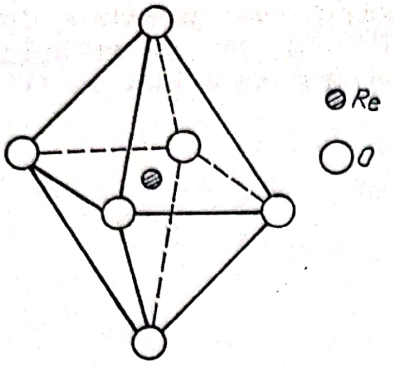



Fig. 13. — Structura oxidului de reniu ($ReO_3$).

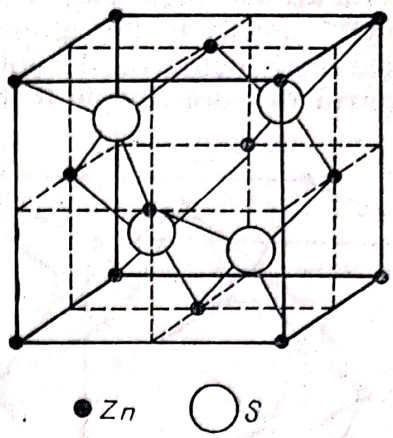



Fig. 14. — Structura blendei (ZnS).

Rețeaua blendei se deosebește de cea a wurtzitei prin modul de aranjare a straturilor de atomi. În blendă, atomii de sulf formează o rețea cubică compactă, cu trei straturi cristalografice distincte.

În wurtzită, atomii de sulf formează o rețea hexagonal compactă, cu două straturi cristalografice distincte. În ambele forme, atomii de zinc ocupă jumătate din golurile tetraedrice.

Obișnuit, oxidul de beriliu cristalizează ca blendă, iar oxidul de zinc, ca wurtzită.

9. *Structura cupritei*, $Cu_2O$ (fig. 15). În rețeaua oxidului de Cu(I), ionii de oxigen formează un aranjament cubic centrat intern. Ionii de $O^{2-}$ ocupă colțurile și centrul cubului, iar 4 ioni de $Cu^+$ sînt situați tetraedric în jurul unui atom de oxigen. Fiecare atom de cupru este legat coliniar de doi atomi de oxigen și legăturile O—Cu—O sînt în mare măsură covalente. Coordinație 2 : 4.

$Cu_2O$ este izomorf cu $Ag_2O$.

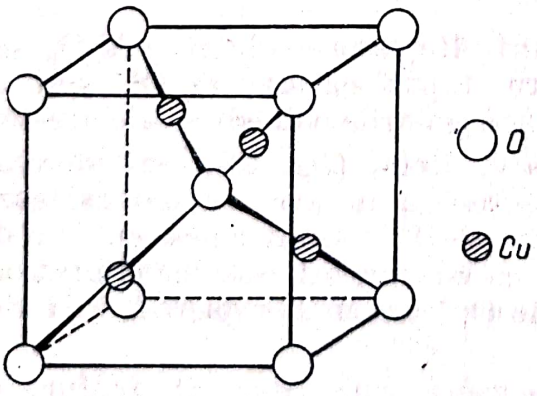



Fig. 15. — Structura cupritei ($Cu_2O$).

10. *Structura silicei*, $SiO_2$. Bioxidul de siliciu este un polimer $(SiO_2)_n$ cu o rețea tridimensională infinită, în care siliciul este înconjurat tetraedric de patru atomi de oxigen. În stare naturală se prezintă în trei forme cristaline polimorfe : cuarțul, tridimita și cristalobalitul, care se transformă greu unul în altul (v. p. 28).

Scanned with OKEN Scanner

## II.2. TIPURI DE OXIZI METALICI SIMPLI

După cum am menţionat, oxigenul se combină cu toate elementele metalice formînd reţele cristaline gigantice, care pot avea structură tridimensională, structură stratificată sau în lanţuri. Se consideră că marea majoritate a structurilor acestor oxizi solizi sînt ionice.

În oxizi nu există grupa moleculară $O_2$. Nu se formează o astfel de grupă covalentă de oxigen ca sulful în pirită ($FeS_2$) şi deci $FeO_2$ nu există.

Raza ionică a oxigenului, $r = 1{,}40$ Å, este mai mare decît cea a cationilor monoatomici în general, cu excepţia Rb (1,47), Cs (1,67), Tl (1,47). De aceea cristalele unui mare număr de oxizi se bazează pe aranjarea compactă a ionilor de oxigen. Ionii celorlalte elemente sînt cuprinşi în golurile octaedrice sau tetraedrice din reţea.

Se pare că pentru ca un ion metalic să poată intra într-un gol tetraedric ar trebui să aibă raza maximum 0,57 Å ($=0{,}4 \times 1{,}40\ r_{O^{2-}}$) iar pentru a intra într-un gol octaedric, raza lui să fie cel mult 0,83 Å ($= 0{,}59 \times \times 1{,}40$), dar aceste valori adesea sînt depăşite şi apar distorsiuni.

În tabela 6 sînt redate formulele şi structurile mai multor oxizi metalici simpli. În tabelă, numărul de coordinaţie este dat în ordinea M : O, adică prima cifră reprezintă coordinaţia metalului, cea de a doua, coordinanţa oxigenului.

Modificările în tipul de structură se pot asocia în general şi cu modificările în tipul de legătură, după cum urmează : legătură esenţial ionică — structură strat — structură lanţ — legătură esenţial covalentă sau invers sau în altă ordine.

Mai departe vom prezenta succint oxizii simpli de formulă tip ca în tabela 6.

*Tipul $M_2O$.* Oxizii normali din grupa I principală (metale alcaline) sînt oxizi ionici cu reţea cristalină de antifluorită, cu coordinanţa 4 : 8, adică ionul metalic este înconjurat de 4 ioni $O^{2-}$, iar ionii de oxigen de 8 ioni metalici.

Oxidul $Cs_2O$, de culoare galben-portocalie, are o structură diferită de a celorlalte elemente din grupă, prin aceea că distanţele $Cs^+ — Cs^+$ între straturi sînt foarte mari (4,19 Å), iar distanţele $Cs^+ — O^{2-}$ în straturi sînt mult mai scurte (2,86 Å). Aceasta se datoreşte unei polarizări accentuate a ionului de $Cs^+$. Această structură se întîlneşte mai ales la diferiţi suboxizi ai cesiului ($Cs_3O$, $Cs_4O$, $Cs_7O$ şi $Cs_7O_2$).

Oxizii de aceeaşi formulă ai elementelor din grupa I secundară, $Cu_2O$ şi $Ag_2O$ au o structură diferită, de antifluorită, cu o coordinanţă mai joasă (fig. 12).

*Tipul MO* conţine ionii $M^{2+}$ şi $O^{2-}$ cu coordinare reciprocă 6 :6 şi 4 :4. Aşa sînt MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, care au structura NaCl. Oxidul de NiO cristalizează într-o structură cubică simetrică la temperatură înaltă, avînd o structură mai puţin simetrică la temperaturi mai joase. Pe de altă parte, oxizii TiO, VO şi NbO au structură de NaCl cu defecte.

BeO posedă structura de blendă-zinc, deoarece raza ionului $Be^{2+}$ este mică, încît numai 4 ioni $O^{2-}$ coordinează în jurul lui. Deşi în compuşii de beriliu legăturile au un caracter covalent apreciabil, şi structura BeO

Scanned with OKEN Scanner

este geometric similară cu cea a diamantului, un cristal covalent tipic, totuși aceasta nu înseamnă că legăturile BeO sînt total covalente.

Foarte probabil că nici în MgO legăturile nu sînt pur ionice, deși structura sa este cea a NaCl. În structurile oxizilor CuO, AgO, PdO, PtO, atomii metalici respectivi formează cu atomii de oxigen vecini patru legături coplanare sau aproximativ tetraedrice.

În monoxizii SnO și PbO, atomii sînt aranjați așa fel încît formează o piramidă tetragonală (turtită) în care perechea de electroni inertă de la atomul metalic ar ocupa vîrful piramidei.

*Tipul* $MO_2$ cuprinde oxizii $CeO_2$, $ZrO_2$, $HfO_2$, $ThO_2$, $UO_2$ cristalizați în rețeaua fluoritei, cu coordinanța 8 : 4. Oxizii asemănători $TiO_2$, $SnO_2$, $PbO_2$, $VO_2$, $NbO_2$, $TeO_2$, $RuO_2$, $O_s O_2$, $IrO_2$ cristalizează în rețeaua rutilului cu coordinanța 6 : 3.

Prin determinări precise ale distanțelor Ti—O din rutil s-a dedus că $4O^{2-}$ din octaedrul de coordinație sînt mai apropiați de Ti decît ceilalți doi. Astfel Ti—4O (1,937 Å) și Ti—2O (1,964 Å). Și în alți dioxizi se prezintă distorsiuni mai mult sau mai puțin accentuate, cum s-a observat la $MoO_2$ și $WO_2$ care au tot rețea de rutil.

*Tipul* $MO_3$. La acest tip aparține $ReO_3$ cu rețea caracteristică proprie. Aceeași rețea, dar puțin distorsionată o posedă și $WO_3 \cdot MoO_3$ are o structură stratificată în care Mo este coordinat tetraedric. $CrO_3$ se apropie mai mult de $SO_3$, deoarece $CrO_3$ cristalin este format din tetraedri $CrO_4$ legați prin colțuri, un atom de oxigen fiind comun la doi tetraedri.

*Tipul* $M_2O_3$. Aici aparțin oxizii ionici cu structură de corindon ($\alpha$-$Al_2O_3$) adoptată de cationii cu raze potrivite pentru o coordinare octaedrică cu ionii $O^{2-}$. Așa sînt cationii $M^{3+}$ = Al, Ga, In, Tl, $Ti^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{3+}$, $Rh^{3+}$ și lantanidele ($Ln^{3+}$) din seriile A și C.

Menționăm că, din punct de vedere cristalografic, lantanidele se împart în trei serii, [7], alăturînd și unele actinide, astfel :

seria A : La, Ce, Pr, Nd, Sm și Ac,

seria B : Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy (?),

seria C : toate lantanidele ($Ln^{3+}$) și Pu, Am, Cm.

Structura oxizilor lantanidelor A conține ionii $Ln^{3+}$ în coordinanță 7, adică $6O^{2-}$ formează octaedrul în jurul ionului metalic, iar al șaptelea $O^{2-}$ se află deasupra unei fețe octaedrice.

Structura lantanidelor C poate fi considerată ca avînd structura fluoritei, din care a fost îndepărtată o pătrime din numărul ionilor de $O^{2-}$. Ionii metalici fiind hexacoordinați, cei șase ioni $O^{2-}$ înconjurători sînt situați pe numai 6 din cele 8 colțuri ale cubului fluoritei. Doi $O^{2-}$ la capetele unei diagonale a cubului, iar cîte doi $O^{2-}$ la capetele diagonalei a două fețe opuse (fig. 16).

Oxizii lantanidelor din seria A sînt stabili cel mai mult la temperaturi înalte, cei din seria B la temperaturi intermediare, iar cei din seria C, la temperaturi joase.

*Tipul* $M_3O_4$. Oxizii cu această compoziție, de exemplu $Fe_3O_4$, $Co_3O_4$, $Mn_3O_4$ și $Pb_3O_4$, cuprind în rețeaua lor ioni ai aceluiași element în trepte de oxidare diferite ($Fe^{II}$—$Fe^{III}$, $Co^{II}$—$Co^{III}$, $Mn^{II}$—$Mn^{IV}$ și

$Pb^{II}-Pb^{IV}$) şi se aranjează într-o structură spinelică ($M^{I}M^{III(IV)}O_4$), consideraţi ca oxizi dubli.

*Oxizi metalici cu caracter predominant covalent.* Din această grupă fac parte oxizii de argint (I) şi cupru (I), adică $Ag_2O$ şi $Cu_2O$, cu legături

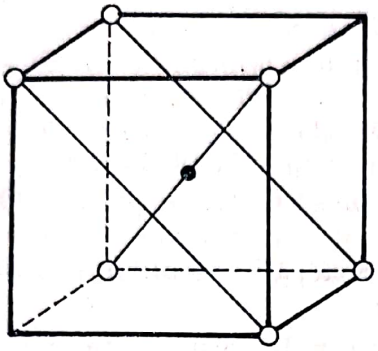


Fig. 16. — Structura lantanidelor (seria C).

M—O coliniare şi de coordinanţă 2 : 4. Atomii în PdO şi PtO sînt aranjaţi tetraedral. Oxizii de SnO şi PbO au o structură planară, straturi de atomi metalici între straturi de atomi de oxigen şi invers.

## II.3. TIPURI DE OXIZI DUBLI (COMPLECŞI)

Nici clasificarea oxizilor complecşi nu se poate baza pe formulele chimice empirice, deoarece oxizii complecşi de formule chimice similare au structuri cristaline foarte diferite.

Oxizii dubli, în general, adoptă o serie de structuri cristaline *ideale*, obţinute prin realizarea împachetării compacte a ionilor consideraţi de simetrie sferică, structuri determinate în primul rînd de raportul razelor cationilor şi a ionului de oxigen.

În oxizii dubli de formulă generală $A_xB_yO_n$, cele mai importante tipuri de reţea sînt următoarele :

1. Structură ilmenitică $ABO_3$ (tip ilmenită naturală, $FeTiO_3$) ;
2. Structură spinelică (tip spinel natural, $MgAl_2O_4$) :
   a. spinel normal $AB_2O_4$,
   b. spinel invers $B(AB)O_4$;
3. Structură perovskitică $ABO_3$ (tip perovskită naturală, $CaTiO_3$).

În mai mică măsură se găsesc oxizi dubli cristalizaţi şi în alte reţele cristaline, cum sînt : clorură de sodiu, fluorită, rutil etc.

II.3.1. *Oxizi dubli cu structură ilmenitică.* Structura ilmenitică, $ABO_3$, este adoptată după ilmenita naturală $FeTiO_3$. În această structură ionii de oxigen sînt aranjaţi într-o reţea hexagonală compactă. Ionii A şi B ocupă împreună două treimi din golurile octaedrice. Dacă în structura hematitei, în loc de $Fe^{3+}$, apar alternativ $Fe^{2+}$ şi $Ti^{4+}$, ambii ioni fiind înconjuraţi octaedric de $6O^{2-}$, se formează structura ilmenitică. După această reţea cristalizează mulţi din aşa-numiţii titanaţi ($M^{II}TiO_3$).

Simetria în oxizii de tipul ilmenitei este mai scăzută decît aceea a oxizilor simpli de tipul $Fe_2O_3$, deoarece cationii $Fe^{3+}$ şi $Ti^{4+}$ nu sînt echivalenţi.

Cel mai des se găsesc sau se obțin oxizii dubli de tip ilmenitic $A^{2+}B^{4+}O_3$, în care $A^{2+}$ = Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni și $B^{4+}$=Ti. Sînt cunoscuți și oxizi dubli de tip ilmenitic ($1^+$, $5^+$), de exemplu : $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $LiSbO_3$, $NaSbO_3$, $NaBiO_3$.

Sistemul $Fe^{II}TiO_3$—$Fe_2O_3$ poate forma o serie continuă de soluții solide la temperaturi înalte, dar care la răcire se descompun.

Structura ilmenitică s-a găsit și în sistemul $NiAl_2O_4$—$Al_2O_3$, unde structura spinelică $NiAl_2O_4$ persistă pînă la 6% molare. De asemenea și în sistemul $Fe_2O_3$—$Mn_2O_3$, în care $Mn_2O_3$ poate substitui chiar mai mult decît 60% moli de $Fe_2O_3$, fără ca structura să se modifice. S-au obținut oxizi cu structură ilmenitică de compoziție $CoMnO_3$ și $NiMnO_3$ care posedă proprietăți ferimagnetice.

Se presupune și existența unor faze, foarte puțin cercetate, de tipul ilmenitic [2 (1)—3—4] de exemplu :

$$Mg_zM^{3+}_{2-2x}M^{4+}_xO_3 \quad \text{sau} \quad Li_xM^{3+}_{2-3x}M^{4+}_{2x}O_3$$

în care $M^{3+(4+)}$ poate fi Ti, V sau Mn, care pot exista în stările de oxidare $3^+$ și $4^+$.

II.3.2. *Oxizi dubli cu structură spinelică.* Numirea de structură spinelică este dată după combinația naturală $MgAl_2O_4$ numită „spinel". Există două forme de structură spinelică :

a. *Spinel normal*, $AB_2O_4$. În această formă, ionii de oxigen formează o rețea cubică cu fețe centrate. Celula elementară conține 32 ioni $O^{2-}$, lăsînd 64 de goluri (interstiții) tetraedrice și 32 de goluri octaedrice. În celula elementară a unui spinel normal, opt goluri tetraedrice (1/8) sînt ocupate cu ioni $A^{2+}$ și 16 goluri octaedrice (1/2) cu ioni $B^{3+}$.

b. *Spinel invers*, $B(AB)O_4$. În rețeaua cubică a unui spinel invers, celula elementară este aceeași, dar 8 ioni $B^{3+}$ ocupă goluri tetraedrice, iar 8 ioni $A^{2+}$ și restul de 8 ioni $B^{3+}$ sînt distribuiți întîmplător în 16 goluri octaedrice. Aceste repartiții sînt rezumate în tabela 7. În ambele tipuri de spineli, suma valențelor cationilor este constantă și egală cu opt : $A^{2+} + 2B^{3+} = 8$.

Natura unui spinel poate fi indicată printr-un parametru $\varepsilon$, care reprezintă fracțiunea de atomi B repartizați în golurile tetraedrice. În acest caz pentru

$\varepsilon = 0$ — avem spinel normal (spinel direct) ;
$\varepsilon = 0{,}50$ — avem spinel invers (tip statistic) ;
$\varepsilon = 0{,}33$ — spinel cu repartizarea întîmplătoare a ionilor B.

*Tabela 7*

**Caracterizarea structurii spinelice**

| Structura și celula elementară | poziții compacte | poziții tetraedrice | poziții octaedrice |
|---|---|---|---|
| Spinel normal $A^{II}_8B^{III}_{16}O_{32}$ | 32 ioni $O^{2-}$ | 8 ioni $A^{2+}$ | 16 ioni $B^{3+}$ |
| Spinel invers $B^{II}_8(A^{IV}_8B^{II}_8)O_4$ | 32 ioni $O^{2-}$ | 8 ioni $B^{2+}$ | 8 ioni $B^{2+}$<br>8 ioni $A^{4+}$ |

Scanned with OKEN Scanner

Parametrul ε nu este necesar să fie constant şi el poate fi modificat printr-un tratament termic adecvat. Valorile unui astfel de parametru au fost determinate prin difracţia razelor X, dar mai ales prin difracţie neutronică, deoarece secţiunea transversală de dispersie este mult mai mare la unul dintre metale, de exemplu la Mg decît la Al. Astfel s-a dedus structura spinelului normal $MgAl_2O_4$, care nu poate fi determinată cu ajutorul difracţiei razelor X.

Formarea unei reţele spinelice normale sau inverse se datoreşte unor factori care reglează repartiţia ionilor între poziţiile A şi B[8]. Dintre aceşti factori cei mai importanţi sînt :

1. *Razele ionilor*. Poziţiile tetraedrice A sînt mai mici decît poziţiile B octaedrice şi deci poziţiile A vor accepta ionii cu raze mici, cum sînt ionii de $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ etc., de aici tendinţa să se formeze structura spinelică inversă.

2. *Configuraţia electronică a ionilor*. Unii ioni, cum sînt $Zn^{2+}$ sau $Cd^{2+}$ etc. cu substratul $(n-1)d$ complet, preferă o coordinare tetraedrică, formînd legături $sp^3$, deci aceşti ioni se situează în centrul tetraedrilor formaţi din 4 ioni de $O^{2-}$. Alţi ioni, de ex. $Ni^{2+}$ sau $Cr^{3+}$, preferă interstiţiile B octaedrice, deoarece orbitalii din tripletul $3d$, au o energie mai joasă decît orbitalii din dublet.

3. În cele două tipuri spinelice, normal sau invers, *energia electrostatică* a reţelelor (energia Madelung) nu este aceeaşi. În general, o reţea cristalină tinde să realizeze energia cea mai joasă. Energia cea mai joasă o prezintă structura de spinel normal cînd $\mu > 0{,}379$, iar structura de spinel invers are energia cea mai joasă cînd $\mu < 0{,}379$.

Energia electrostatică interionică sau *energia Madelung* ($E_i$) depinde de sarcina electrică a ionului şi de constanta reţelei $a$, exprimată prin relaţia :

$$E_i = M\frac{e^2}{a}, \tag{4}$$

în care $M$ este constanta lui Madelung, aproximativ egală cu 1,6 — 1,8, iar $e$ sarcina ionului considerat.

Se deduce de aici că ionii metalici cu sarcină pozitivă mai mare vor prefera interstiţiile octaedrice, înconjuraţi de 6 ioni de $O^{2-}$, iar ionii cu sarcină pozitivă mai mică preferă interstiţiile tetraedrice înconjuraţi de 4 ioni de $O^{2-}$.

În reţea de tip spinel, celula elementară este formată din opt molecule $AB_2O_4$ şi prezintă simetrie cubică. Pentru a înţelege mai uşor aranjamentul ionilor, în această celulă elementară, cubul celulei cu muchia $a$ se divide în opt cuburi (8 octanţi) cu muchia $a/2$. În figura 17 *a* sînt schiţaţi doi octanţi adiacenţi, din cei opt, pe care să-i numim octantul drept şi octantul stîng [8, 9]. În fiecare din cei opt octanţi 4 ioni de oxigen (anioni) sînt aşezaţi în acelaşi mod, formînd vîrfurile unui tetraedru. Anionii sînt situaţi pe diagonalele octanţilor, la un sfert din lungimile lor, socotind distanţele de la vîrfurile octanţilor spre centru. În acest mod, ionii de oxigen formează o reţea cubică cu feţe centrate, avînd parametrul reţelei $a/2$. Ionii $A^{2+}$ cu coordinanţă tetraedrică ocupă centrul şi vîrfurile alterna-

tive ale octantului stîng (fig. 17 *a*). Centrul octantului drept nu este ocupat. Aici cationii (A) înconjurați tetraedric sînt numai doi, situați la capetele diagonalei feței din dreapta, similar cu cationii respectivi de la capetele

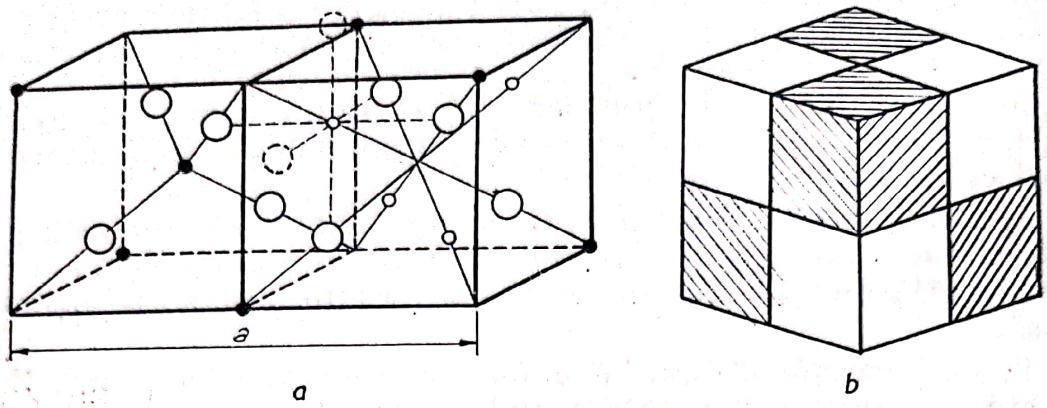



Fig. 17. — Structura spinelică *a* și *b*.

diagonalei feței din stînga a octantului stîng. Astfel se repetă pozițiile cationilor A la o distanță egală cu parametrul *a* al celulei elementare.

Cationii B, coordinați octaedric, ocupă interstițiile octaedrice din octantul drept, situați în poziții similare cu ale ionilor de oxigen, pe aceleași diagonale cubice ale octantului drept, la o distanță de 1/4 din lungimea diagonalelor, dar la celălalt capăt al lor. După cum se poate deduce, dacă considerăm celula elementară întreagă, octanții identici sînt numai aceia care au o muchie comună, alternînd în așezarea cationilor A și B (fig. 17 *b*).

Din structura compactă a rețelei ionilor de oxigen, considerați sfere care se ating, se pot calcula razele maxime ale cationilor situați în interstițiile tetraedrice sau cele octaedrice [9]. Astfel, dacă $r$ este raza ionului de oxigen (= 1,32 Å), atunci :

$$r_A = \frac{\sqrt{3}}{8} a - r \quad \text{și} \quad r_B = \frac{1}{4} a - r, \tag{5}$$

în care $a$ este lungimea muchiei cubului spinelic. Dar tot din aceeași situație compactă a ionilor de $O^{2-}$, rezultă că

$$a = 4r\sqrt{2}.$$

Înlocuind în formula (4) această valoare a lui $a$, vom avea

$$r_A = r\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 0{,}297 \text{ Å}, \tag{6}$$

$$r_B = r\,(\sqrt{2} - 1) = 0{,}546 \text{ Å}. \tag{7}$$

De aici rezultă în mod evident că interstițiile A tetraedrice sînt mai mici decît razele cationilor obișnuiți să ocupe aceste poziții în oxizii de

tip spinel. În cazul ionilor cu raze mai mari, are loc o îndepărtare a ionilor de oxigen înconjurători şi respectiv o micşorare a interstiţiilor octaedrice B. În consecinţă rezultă o deformare a reţelei, care duce la o distorsiune a cristalului sau o micşorare a stabilităţii reţelei.

În spineli se găsesc următorii ioni metalici, din grupele principale ale sistemului periodic : $Li^+$, $Na^+$, $Mg^{2+}$, ($Ca^{2+}$), $Al^{3+}$ ; apoi ionii metalelor tranziţionale : $Cu^+$, $Ag^+$ ; $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ ; ($Sc^{3+}$), $Cr^{3+}$, $Mn^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{3+}$, $Rh^{3+}$, $Ln^{3+}$(lantanide) ; $Ti^{4+}$, $Mn^{4+}$ ; $Mo^{6+}$, $W^{6+}$ ; ionii metalelor posttranziţionale : $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$ ; $Ge^{4+}$, $Sn^{4+}$, $Pb^{4+}$. Ionii subliniaţi preferă poziţiile octaedrice în cristal şi au tendinţă de a forma legături $d^2sp^3$. Ionii posttranziţionali tind să ocupe poziţii tetraedrice şi să formeze legături $sp^3$.

Ionii $Ti^{3+}$, $V^{5+}$, $Nb^{5+}$, $Ta^{5+}$, $Ru^{4+}$, $Ir^{4+}$, $Pt^{4+}$ n-au fost găsiţi în structuri cristaline spinelice.

Cristalele spinelice trebuie să fie electric neutre. Deci pentru o celulă de 32 ioni $O^{2-}$ trebuie să existe atîţia cationi care să însumeze 64 sarcini pozitive. Această condiţie este satisfăcută în mod obişnuit de trei perechi de ioni pozitivi în diferite stări de valenţă, dintre care cele mai des întîlnite sînt următoarele :

$$\text{I. } A^{2+}B^{3+} \quad \text{II. } A^{4+}B^{2+} \quad \text{şi} \quad \text{III. } A^{1+}B^{6+}$$

Spinelii I (2+3) au celula elementară $A_8^{2+}B_{16}^{3+}O_{32}$ şi pot fi normali sau inverşi. Spinelii II (4 + 2) cu celula elementară $A_8^{4+}B_{16}^{2+}O_{32}$, cu puţine excepţii, sînt inverşi. Există şi alte formule posibile care să prezinte structuri spinelice, după cum se vede în tabela 8..

Există combinaţii spinelice care se îndepărtează în oarecare măsură de la reţeaua cristalină spinelică. Astfel, compuşii (de tip 2 + 3) izostructurali : $CaFe_2O_4$, $\beta$-$CaCr_2O_4$ şi $CaV_2^{3+}O_4$ au o structură destul de diferită în care ionii de $Ca^{2+}$ sînt octacoordinaţi.

În oxizii dubli de forma $A_2^{2+}Mo_3^{4+}O_8$, jumătate din ionii $A^{2+}$ sînt coordinaţi tetraedric, iar ceilalţi octaedric. Ionii de $Mo^{4+}$ sînt aranjaţi între perechi alternate de straturi de $O^{2-}$. Se formează astfel inele de cîte trei octaedri de $MoO_6$, iar distanţele Mo—Mo (=2,53 Å) sugerează interacţiuni metal-metal, care contribuie la stabilirea acestei structuri [8, 10].

$Pb_3O_4$ este format din lanţuri de octaedri $Pb^{IV}O_6$, care au muchii opuse comune şi se unesc cu atomii de $Pb^{II}$, fiecare cu un aranjament piramidal cu trei ioni de $O^{2-}$.

Magnetita naturală $Fe_3O_4$, care poate conţine cîteva procente de $TiO_2$ (titanomagnetita) sau de $Cr_2O_3$ (cromomagnetita) sau MgO, $Al_2O_3$ etc., apoi *cromitele* [$FeCr_2O_4$, $(Mg, Fe)CrO_4$, $Fe(Cr, Al)_2O_4$ etc.] cu diferite impurităţi ($TiO_2$, $V_2O_3$, MnO, ZnO, CoO, NiO etc.) formînd cromiţi izomorfi, au tot structură spinelică.

Diferiţi oxizi dubli cu structură spinelică pot forma soluţii solide în serii continue. Ionii metalici intraţi în structura lor ocupă în mod întîmplător poziţiile cationilor. Astfel de soluţii solide se pot forma din perechi de următorii compuşi : $CoAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $GeFe_2^{II}O_4$, $GeNi_2O_4$, $GeCo_2^{II}O_4$, $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ etc. De exemplu, în sistemul :

$$MgFe_2O_4 - GeCo_2O_4$$

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 8*

**Oxizii dubli de tip spinelic**

| Valența cationilor A, B | Formula simplă și celula elementară | Exemple |
|---|---|---|
| 1, 3 | $A_{0,5}B_{2,5}O_4$ $(A_4^+ B_{20}^{3+} O_{32})$ | $LiFe_5O_8$ sau $Fe_8^{3+}(Li_4Fe_{12}^{3+})O_{32}$; $LiAl_5O_8$ |
| 1, 4 | $A_{1,33}B_{1,66}O_4$ $(A_{10,66}^+ B_{13,33}^{4+} O_{32})$ | $Li_{10,66}Ti_{13,33}O_{32}$ |
| 1, 5 | $(A_{14}^+ B_{10}^{5+} O_{32})$ | |
| 1, 6 | $A_2BO_4$ $(A_{16}^+ B_8^{6+} O_{32})$ | $Li_2MoO_4$, $Na_2MoO_4$, $Ag_2MoO_4$, $Li_2WO_4$, $Na_2WO_4$, $K_2WO_4$... |
| 2, 3 | $AB_2O_4$ $(A_8^{2+} B_{16}^{3+} O_{32})$ spinel normal | $MgAl_2O_4$ $A^{2+}$ = Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni(Ca, Cu),Cd<br>$B^{3+}$ = Al,Cr, Fe, Mn, (V), Ga<br>$CuCr_2O_4$; $CaB_2^{3+}O_4$ ($B^{3+}$ = Cr, Fe, V)<br>$Mn_3O_4(Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4)$; $Co_3O_4(Co^{2+}Co_2^{3+}O_4)$ |
| 2, 3 | $B^{3+}(A^{2+}B^{3+}O_4)$ spinel invers | $MgFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MgSb_2O_4$.<br>$MgGa_2O_4$, $Fe_3O_4$, $(Fe^{2+}Fe_{3+}^{3+}O_4)$ |
| 2, 4 | $A_2BO_4$ $(A_{16}^{2+}B_8^{4+}O_{32})$ | normali: $Ge^{4+}Fe_2^{2+}O_4$; $GeNi_2O_4$; $GeCo_2O_4$; $GeMg_2O_4$<br>inverși: $Zn(TiZn)O_4$; $Fe(Ti, Fe)O_4$; $Co(TiCo)O_4$; $Zn(SnZn)O_4$;<br>$Co(SnCo)O_4$; $Pb_3O_4(Pb^{IV}Pb_2^{II}O_4)$; $Mg_2TiO_4$ |
| 2, 4 | $A_2B_3O_8$ | $A_2^{2+}Mo_3^{4+}O_8$ $A^{2+}$ = Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni |
| 2, 5 | $A_{2,33}B_{0,66}O_4$ | |
| 2,6 | $A_{2,5}B_{0,5}O_4$ | |
| 2, 3, 4 | $A_{1,5}^{2+}B^{3+}C_{0,5}^{4+}O_4$ $(A_{12}B_8C_4O_{32})$ | $Ni_{12}Fe_8Ti_4O_{32}$ |
| 1, 3, 4 | $A^+B^{3+}C^{4+}O_4$ | $Li^+Rh^{3+}Mn^{4+}O_4$ |

Crisoberilul are o formulă analoagă, $BeAl_2O_4$, dar structura sa este diferită de cea a spinelilor. Aici ionii de oxigen sînt aranjați hexagonal compact. Cationii sînt plasați între planele hexagonale de ioni de $O^{2-}$. Ionii de $Be^{2+}$ sînt înconjurați tetraedric de $4O^{2-}$, iar ionii $Al^{3+}$ octaedric de $6O^{2-}$. Crisoberilul este izotip cu olivina, $Mg_2SiO_4$.

se poate forma

$$(Fe_{1/4}^{4+}Fe_{3/4}^{3+})\,(Mg_{3/4}^{2+}Fe_{3/4}^{3+}Co_{1/2}^{2+})O_4 \text{ sau}$$

$$(Ge_xMg_{1-x})\,(Co_{2x}Fe_{2-2x})O_4 \text{ pentru } 0{,}5 < x < 0{,}875.$$

Tot aşa, în sistemul:

$$GeCo_2O_4 - ZnFe_2O_4$$

rezultă soluţii solide, de tipul

$$(Ge_xZn_{1-x})\,(Co^{2+}_{2x}Fe^{3+}_{2-2x})O_4 \text{ pentru } 0{,}5 < x < 1.$$

Atunci cînd un element prezintă două stări de oxidare, de exemplu $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ sau $Mn^{2+} - Mn^{3+}$ sau $Ti^{3+} - Ti^{4+}$ etc. se pot forma soluţii solide cu structuri caracteristice de oxizi dubli. Astfel, în sistemul:

$$Mn_3O_4 - Fe_3O_4,$$

ambii cu structură spinelică, dau soluţii solide omogene:

$$(Fe^{3+}_{1-x}Mn^{2+}_x)\,(Fe^{2+}_{1-x}Mn^{3+}_{2x}Fe^{3+}_{1-x})O_4$$

pentru $0 < x < 1$, cu oarecare distorsiune de la structura normală.

În sistemul $Mn_2O_3 - FeO$ se poate forma faza omogenă:

$$(Fe^{3+}_{0,5}Mn^{2+}_{0,5})\,(Fe^{2+}_{0,5}Mn^{3+}_{1,5})O_4,$$

şi exemplele se pot înmulţi.

Cînd în sisteme apar fenomene de oxidoreducere sau cînd un ion de valenţă mai înaltă este înlocuit cu altul de valenţă mai joasă, în multe structuri de spinel apar deviaţii de la stoechiometrie. De exemplu, sistemul $2NiO \cdot 8Fe_2O_3$, care are o structură aproximativ spinelică, se poate reprezenta prin formula:

$$Fe^{3+}(Ni^{2+}_{0,38}Fe^{2+}_{0,23}Fe^{3+}_{1,26})\,O_4$$

În anumite condiţii de lucru se pot obţine oxizi dubli spinelici avînd structura cu defecte. De exemplu, dacă se încălzeşte $Fe_2O_3$ cu NaOH, oxidul de fier se stabilizează datorită faptului că golurile din reţeaua iniţială cu defecte:

$$Fe^{3+}_8(Fe^{3+}_{13\,1/3}\square_{4\,3/3})\,O_{32}$$

se completează cu ioni de sodiu, $Na^+$.

Reţele spinelice cu defecte se găsesc în vanaditul de crom, $CrVO_4$ şi în cromaţii de tipul general $A^{2+}CrO_4$ în care A = Zn, Cd, Co, Ni, Cu, V.

II.3.3. *Oxizi dubli cu structură perovskitică.* Denumirea structurii acestei clase mari de oxizi dubli este legată de compusul natural $CaTiO_3$, numit *perovskit*, la care s-a observat pentru prima dată această structură.

Formula generală a compuşilor oxidici de acest tip este $ABO_3$, în care A reprezintă un cation cu volum mare (de exemplu, Ca, Sr, Ba, Zn,

Scanned with OKEN Scanner

Cd, Pb, $Ln^{3+}$, alcaline etc.), iar B un cation mic, de obicei cu valenţă mare. Ionii de oxigen formează o structură cubică compactă.

De exemplu, în celula elementară cubică a perovskitei naturale (fig. 18 *b*) în centrul cubului se află ionii $Ca^{2+}$, cation voluminos ; cationii

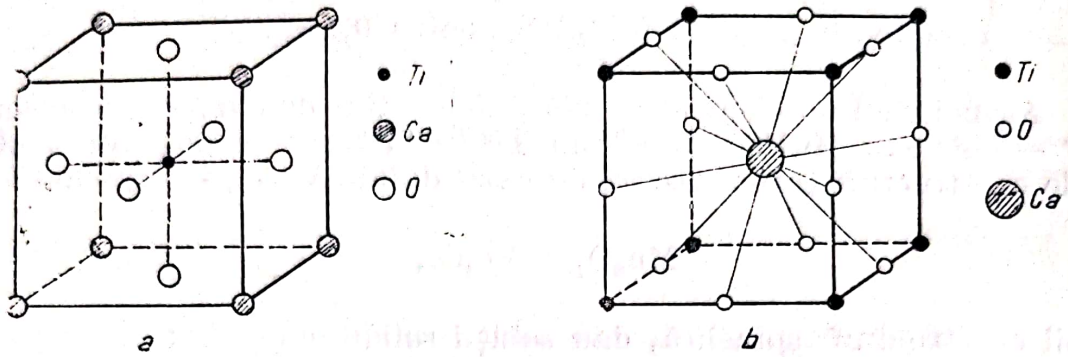



Fig. 18. — Structura perovskitică *a* şi *b*.

mici de $Ti^{4+}$ ocupă colţurile cubului, iar ionii de $O^{2-}$ sînt situaţi pe mijlocul laturilor cubului. În această aranjare, cationul mare A este înconjurat de 12 ioni $O^{2-}$, cationul mic B este înconjurat octaedric de 6 ioni $O^{2-}$, iar fiecare ion de $O^{2-}$ este înconjurat de 4 ioni A şi 2 ioni B (fig. 18 a).

Respectînd neutralitatea electrică a cristalului, suma sarcinilor pozitive ale cationilor A şi B trebuie să fie egală cu şase.

În această structură, fiecare octaedru $BO_6$ este legat prin colţuri de alţi şase octaedri similari, constituind astfel structura cubică „ideală" a perovskitei (fig. 19).

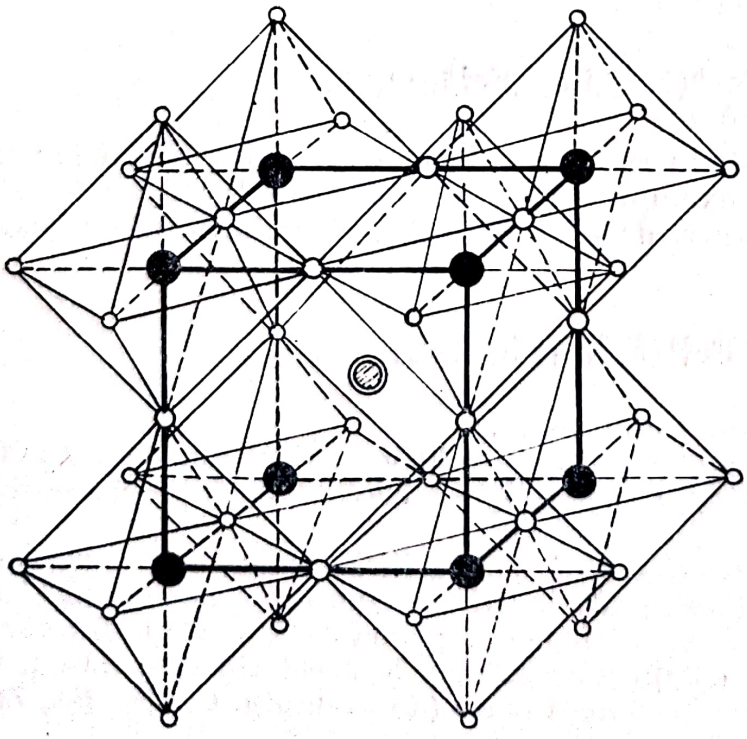


Fig. 19. — Structura cubică «ideală» a perovskitei.

În geometria structurii ideale [10], relaţia între razele ionilor A, B şi O este următoarea :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}\,(r_B + r_O). \tag{8}$$

Există totuşi un foarte mare număr de compuşi cu structură perovskitică sau uşor distorsionată, ale căror raze ionice nu satisfac relaţia de mai sus. Din acest motiv, în relaţia dată s-a introdus un „factor de toleranţă $t$", cu valoarea $0{,}8 < t < 1{,}0$, iar relaţia (8), numită şi *relaţia lui Goldschmidt*, devine :

$$r_A + r_O = t \cdot \sqrt{2}\,(r_B + r_O). \tag{9}$$

De aici rezultă că pentru structura „ideală" trebuie să avem $t > 0{,}89$. Dacă factorul de toleranţă $t < 0{,}8$, rezultă structura ilmenitică a $FeTiO_3$.

Folosind valorile razelor ionilor date de Goldschmidt, cationul mare ar trebui să aibă raza comparabilă cu aceea a ionului de oxigen ($rO^{2-} = 1{,}40$ Å) şi în cazul coordinării 12, raportul $r_A/r_O \cong 1$.

Pentru coordinarea şase, raza cationului mic B trebuie să fie $r_B \cong 0{,}58$ Å. Există însă abateri de la aceste condiţii, iar dacă se folosesc razele ionice calculate de Pauling, nu se mai poate deduce o relaţie simplă, între factorul de toleranţă $t$ şi abaterea de la simetria cubică. De observat că nici razele ionice efective nu sînt constante în toate cristalele.

Relaţia (9) reprezintă de fapt cel mai important criteriu care ne dă aproximativ condiţiile de a putea realiza o structură perovskitică, considerînd că ionii au raze fixe şi tendinţă de a coordina diferit. Totuşi este greu de stabilit care dintre rapoartele A/B posibile va duce la formarea reţelei cu energia cea mai înaltă care ar corespunde structurii perovskitice.

Există cazuri în care, deşi factorul $t$ este favorabil, nu se formează oxizi dubli cu structură perovskitică. De exemplu, $Ge^{4+}$ ($r = 0{,}53$ Å) şi $V^{5+}$ ($r = 0{,}59$ Å) nu formează această structură, în timp ce $Al^{3+}$ ($r = 0{,}51$ Å) poate forma compuşi de acest tip, cum este $LaAlO_3$. Se presupune că aceasta s-ar datora tendinţei mai mari a $Ge^{4+}$ de a forma legături tetraedrice $sp^3$.

O încercare de a explica formarea marelui număr de compuşi oxidici cu structură perovskitică a fost aceea de a stabili o relaţie între parametrul $a$ al reţelei cristaline şi distanţa anion-cation, care depinde la rîndul ei de numărul de coordinaţie şi de valenţa cationului [11].

Dacă se notează cu $\alpha = (B^{n+} - O)_6$ distanţa anion-cation pentru coordinare şase, iar cu $\beta = (A^{m+} - O)_{12}$ distanţa anion-cation pentru coordinare 12, se constată că $a$ — parametrul celulei elementare perovskitice — depinde numai de $\alpha$ şi $\beta$, într-o relaţie liniară. Din punct de vedere geometric, distanţele de mai sus pentru $A^{2+}$, respectiv $B^{4+}$, au valorile :

$$(A^{2+} - O)_{12} = \frac{a}{2} \quad \text{şi} \quad (B^{4+} - O)_6 = \frac{\sqrt{2}}{2}; \tag{10}$$

Adunînd aceste valori, rezultă :

$$\alpha + \beta = a\frac{\sqrt{2}+1}{2} = 1{,}207\ a, \tag{11}$$

o relație liniară care se verifică destul de bine.

În realitate compușii realizați prin sinteză prezintă abateri de la structura perovskitică „ideală" și de aceea s-a propus o lărgire a relației pentru a cuprinde, pe cît e posibil, toți compușii oxidici cu rețea perovskitică. Astfel :

$$\alpha + \beta = 1{,}207 \quad a_e = 1{,}207\left(\frac{V}{n}\right)^{1/3}, \tag{12}$$

unde $a_e$ este parametru echivalent, iar $V$ volumul celulei elementare cuprinzînd $n$ molecule $ABO_3$.

Pe de altă parte, din relația (9) se deduce că valoarea lui $t$ este :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{sau} \quad t = \frac{\beta}{\alpha}\sqrt{2}. \tag{13}$$

Relația (13) definește factorul $t$ fără să se cunoască parametrul $a$ al rețelei.

Cînd este necesar să se reprezinte distorsiunile rețelei în funcție de un parametru reprezentativ al celulei elementare, atunci se utilizează relațiile următoare :

$$t = \frac{1{,}207\ a - \alpha}{\alpha \cdot \sqrt{2}}, \tag{14}$$

$$t = \frac{\beta}{\sqrt{2}(1{,}207\ a - \beta)}. \tag{15}$$

Distorsiunile rețelelor duc la scăderea simetriei cristalelor. De aceea se întîlnesc foarte des forme de simetrie tetragonală, ortorombică, romboedrică, simetria lor fiind strîns înrudită cu cea a perovskitei.

Varietatea mare a compușilor perovskitici se datorește, pe de o parte, faptului că ei se pot forma în două varietăți cristaline, între care au loc tranziții de faze, iar, pe de altă parte, cei doi cationi A și B pot avea diferite valențe, cu condiția ca suma valențelor lor să fie șase. Astfel se pot realiza următoarele perechi de ioni :

$$A^{3+} - B^{3+}, \quad A^{2+} - B^{4+} \quad \text{și} \quad A^{+} - B^{5+}.$$

În limitele indicate de raportul razelor lor și de factorul $t$ de toleranță, se pot realiza foarte mulți compuși oxidici perovskitici, nu numai în sisteme binare de oxizi, dar și în sisteme ternare sau cuaternare (polinare),

Scanned with OKEN Scanner

cu 3—4 cationi diferiţi. Aceasta este posibil datorită substituţiei izomorfe a unor cationi în reţeaua de tip perovskitic. Aceste substituţii duc la distorsiuni suplimentare ale reţelei care provoacă şi modificarea proprietăţilor lor electrice şi magnetice, ceea ce prezintă interes deosebit, atît teoretic cît şi practic, permiţînd obţinerea unor oxizi polinari cu proprietăţi potrivite pentru anumite scopuri tehnice.

II.3.4. *Clasificarea oxizilor dubli cu structură perovskitică* [5,10]. Clasificarea cea mai simplă se poate realiza dacă luăm în considerare cele trei perechi de cationi menţionate mai sus, cu care se pot forma trei clase de bază de compuşi oxidici cu structură perovskitică :

$$A^{3+}B^{3+}O_3, \quad A^{2+}B^{4+}O_3 \quad \text{şi} \quad A^{+}B^{5+}O_3.$$

Compuşii ternari şi polinari se includ în una din aceste trei clase, după valenţa a cel puţin unuia dintre cationii de bază. Dar, pînă în prezent, nu s-au obţinut încă toate combinaţiile posibile, ţinînd seamă de valenţa şi raza ionilor respectivi.

II.3.4.1. Compuşi oxidici perovskitici de tipul $A^{3+}B^{3+}O_3$ (clasa 3 + 3). În compuşii de acest tip, cationii pot fi :

$A^{3+} = Ln^{3+}$ (lantanide), $Y^{3+}$, $Bi^{3+}$ ;

$B^{3+} = Al^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$ şi ionii trivalenţi ai elementelor de tranziţie din perioada a IV-a : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co (Y).

În general structurile lor cristaline prezintă distorsiuni faţă de structura perovskitică „ideală".

Combinarea unui cation mare $A^{3+}$ cu un cation mic $B^{3+}$ prezintă posibilitatea formării unor oxizi dubli cu structuri romboedrice sau cubice, însă nu totdeauna cu certitudine. Apariţia distorsiunilor în reţeaua cristalină complică mult posibilitatea de lămurire a structurii perovskitice de bază.

Din aproximativ 50 de compuşi cunoscuţi în această clasă (3 + 3), majoritatea prezintă tranziţii de faze, iar ca structură 2 sînt cubici, 6 romboedrici şi restul ortorombici. Tranziţiile de fază au loc în sensul

$$\text{ortorombic} \rightarrow \text{romboedric} \rightarrow \text{cubic}$$

dar nici un compus nu există în toate cele trei forme cristalografice.

O serie de compuşi de tipul $A^{3+}B^{3+}O_3$ sînt înscrişi în tabela 9, în această tabelă fiind menţionate şi tipurile de soluţii solide precum şi unele faze nestoechiometrice.

În unele sisteme de tipul

$$La_{1-x}A^{2+}_x(B^{3+}_{1-x}B^{4+}_x)O_3$$

nu pot fi realizate serii complete de soluţii solide previzibile.

II.3.4.2. Compuşi oxidici perovskitici de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$ (clasa 2 + 4). Din această clasă face parte însăşi perovskita naturală, $CaTiO_3$. Pentru formarea compuşilor cu structură perovskitică de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$, există foarte multe posibilităţi, ţinînd seamă de cationii $A^{2+}$ şi $B^{4+}$ cu dimensiuni convenabile şi care pot avea şi valenţa medie 2, respectiv 4.



Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 9*

**Compuși oxidici perovskitici de tipul $A^{3+}B^{3+}O_3$ (clasa 3+3)**

| Formula tip | Exemple pentru $A^{3+}$ |
|---|---|
| $A^{3+}AlO_3$ | Y, La, Ce (Sm, Pr, Nd) |
| $A^{3+}GaO_3$ | La |
| $A^{3+}CrO_3$ | Y, La(Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Bi |
| $A^{3+}Mn^{3+}O_3$ | La(Pr, Nd, Dy), Bi |
| $A^{3+}Fe^{3+}O_3$ | Y, La, Gd, Bi |
| $A^{3+}Co^{3+}O_3$ | La |
| $A^{3+}Ni^{3+}O_3$ | La |
| **Soluții solide** | |
| $La(Cr_x\ Mn_{1-x})\ O_3$ | pentru $0{,}4 < x < 1$ — structura $LaCrO_3$<br>pentru $0 < x < 0{,}15$ — structura $LaMnO_3$ |
| $La\ (Fe_x^{III}Mn_{1-x})\ O_3$ | pentru $0{,}5 < x < 1$ — structura $LaFeO_3$ |
| $La_{1-x}\ Sr_x\ FeO_3$ | |
| $La_{1-x}\ A_x^{2+}\ (B_{1-x}^{3+}\ B_x^{4+})\ O_3$ | $A^{2+}$ = Ca, Sr, Ba<br>$B^{3+(4+)}$ = Ti, Cr, Mn, Fe, Co |
| **Faze nestoechiometrice** | |
| $A_{1-x}\ BO_3$ lacune cationice | $La_{1-x}\ TiO_3$; $La_{1-x}\ VO_3$ |
| $ABO_{3-x}$ lacune anionice | $LaTiO_{3-x}$; $LaVO_{3-x}$<br>$La_{1-x}\ Sr_x\ VO_{3-0.5x}$<br>$La_{1-x}\ Sr_x\ TiO_{3-0.5x}$ |

Astfel :

Cationii A pot fi : Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, precum și metal alcalin + $Ln^{3+}$, cu valență medie 2.

Cationii B pot fi : Ti, Zr, Hf, $Ce^{4+}$, Sn, $V^{4+}$, Mo, U, Mn, Ru sau cîte doi cationi cu valență medie 4.

De exemplu :

$AB_{0.5}^{2+}W_{0.5}^{6+}O_3$ unde $B^{2+}$ = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Ni ;

$AB_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+}O_3$ unde $B^{2+}$ = Mg, Ca, Sr, Zn, Fe, Co, Ni ;
$B^{5+}$ = Nb, Ta ;

$AB_{0.5}^{3+}B_{0.5}^{5+}O_3$ unde $B^{3+}$ = Sc, In, $Ln^{3+}$, Fe ;
$B^{5+}$ = Nb, Ta.

Mulți din compușii respectivi prezintă abateri sau modificări de la structura cubică ideală. Se pot obține de asemenea foarte multe soluții solide între compușii similari cu structură perovskitică.

Scanned with OKEN Scanner

Toţi aceştia au deosebite şi variate proprietăţi electrice, ceea ce determină importanţa studiului lor.

Există însă şi unele cazuri în care nu s-a obţinut acest tip de structură, cu toate că razele ionice erau potrivite pentru sintezele urmărite.

În tabela 10 sînt înscrise o serie de exemple de oxizi dubli, de soluţii solide sau de faze nestoechiometrice care prezintă structură perovskitică în clasa 2 + 4.

*Tabela 10*

**Compuşi oxidici perovskitici de tipul $A^{2+}B^{4+}O_3$ (clasa 2 + 4)**

| Formula tip | Exemple pentru $A^{2+}$ |
|---|---|
| $A^{2+}TiO_3$ | Ca, Sr, Ba, Zn, Pb |
| $A^{2+}ZrO_3$ | Ca, Sr, Ba, Pb |
| $A^{2+}HfO_3$ | Sr, Pb |
| $A^{2+}ThO_3$ | Ba |
| $A^{2+}SnO_4$ | Ba |
| $A^{2+}UO_4$ | Ca, Sr, Ba |
| **Soluţii solide** | |
| $A^{2+}(Ti, Zr)\ O_3$ | Sr, Ba, Pb |
| $A^{2+}(Ti, Sn)\ O_3$ | Ba |
| $A^{2+}TiO_3$ | (Ba + Sn); (Sr + Pb); (K + Bi) |
| $A^{2+}(Ti, Zr, Sn)\ O_3$ | Ba, Pb |
| **Faze nestoechiometrice** | |
| $Sr(Ti, V)\ O_{3-x}$ | $BaFeO_{3-x}$, $CaMnO_{3-x}$ |
| $Sr(Fe, Co)\ O_{3-x}$ | $BaNiO_{3-x}$ |

Oxizii dubli de titan sau zirconiu cu oxizii de bariu, stronţiu sau plumb au importanţă deosebită datorită proprietăţilor lor. Cel mai bine cunoscut şi mult utilizat în practică este $BaTiO_3$.

Titanatul de bariu prezintă cinci forme cristaline reversibile în anumite intervale de temperatură. Astfel:

$$\text{romboedric} \underset{}{\overset{-80^\circ}{\rightleftharpoons}} \text{rombic} \overset{0^\circ}{\rightleftharpoons} \text{tetragonal} \overset{120^\circ}{\rightleftharpoons} \text{cubic} \overset{1460^\circ}{\rightleftharpoons} \text{hexagonal.}$$

Dacă în titanatul de bariu se substituie ionii de $Ba^{2+}$ sau de $Ti^{4+}$ cu alţi ioni, au loc tranziţii de faze.

Asemănător cu titanatul de bariu este şi cel de plumb, $PbTiO_3$, cu structură tetragonală la temperatura obişnuită.

În fazele nestoechiometrice predomină compuşii cu deficit de oxigen (v. tabela 10). Golurile în reţea în fazele nestoechiometrice sau distorsiunile ce pot avea loc în reţeaua soluţiilor solide la înlocuirea cationilor, modifică mult proprietăţile lor, în special cele electrice.

Scanned with OKEN Scanner

În locul unui cation B se pot introduce în reţea doi cationi cu sarcini diferite. În aceste cazuri, odată cu creşterea diferenţei dintre sarcinile celor doi cationi B, creşte şi energia de reţea (Madelung). Cînd diferenţa de sarcini sau de raze a celor doi cationi din poziţiile B este mare, este mai probabilă distribuirea lor ordonată în reţea. Dacă diferenţele dintre razele ionice la cationii cu aceeaşi diferenţă de sarcină, este mai mică decît cea critică, ionii din poziţiile B vor fi distribuiţi la întîmplare în golurile octaedrice. În cazul acestor compuşi ternari — de exemplu $Ba(B^{3+}_{0.5}B^{5+}_{0.5})O_3$ — se consideră că structura perovskitică are o împachetare compactă a straturilor $AO_3$ („close-packed $AO_3$ layers") [5, 12]. În acest fel cationii A sînt plasaţi în colţurile planului de bază al unei celule hexagonale, cu ionii de oxigen pe muchii şi în centrul feţei. Această împachetare strînsă a straturilor formează octaedrii de oxigen pentru fiecare grupă $AO_3$. În împachetarea cubică, octaedrii au colţuri comune, iar în cea hexagonală — care se întîlneşte mai rar — octaedrii au feţe comune.

Titanatul de bariu, $BaTiO_3$, hexagonal, are o celulă elementară formată din şase straturi în care se aranjează octaedrii de oxigen cu colţuri sau cu feţe comune.

În tabela 11 sînt prezentaţi o serie de compuşi oxidici cu structură hexagonală asemănătoare cu cea a titanatului de bariu.

În împachetarea cubică apar forme cu simetrie mai scăzută : ortorombică, romboedrică, tetragonală, modificări ce se abat de la structura ideală.

*Tabela 11*

**Compuşi oxidici cu structura hexagonală ca a $BaTiO_3$**

| Formula tip | Exemple pentru B′ sau B″ |
|---|---|
| $Ba_2B'OsO_6$ | B′ = Cr, Mn, Fe, Co, Ni |
| $Ba_2B'IrO_6$ | = Sc, In, Er, Fe |
| $Ba_2B'UO_6$ | = Cr, Rh |
| $Ba_2B'TaO_6$ | = Cr, Rh |
| $Ba_2B'SbO_6$ | = Fe |
| $Ba_3Ti_2B''O_9$ | B″ = Mn,Fe, Co, Ru, Os, Ir |
| $Ba_3Cr_2B''O_9$ | = Mo, W, U, Re |
| $Ba(Ti, Rh)\,O_3$ | $Ba(Ti_{1-x}\,Ir_x)\,O_3$ |
| $Ba(Ti_{0.9}\,Pt_{0.1})\,O_3$ | $Ba(Ti_{1-x}\,Pt_x)\,O_3$ |
| $Ba\,(Ti^{3+}_{0.48}\,Ti^{4+}_{0.52})\,O_{2.76}$ | |

II.3.4.3. Compuşi oxidici perovskitici de tipul $A^+B^{5+}O_3$ (clasa 1 + 5). În această clasă, cu mai puţini reprezentanţi, sînt cuprinşi aproape exclusiv numai oxizii dubli de $Nb^{5+}$ şi $Ta^{5+}$ cu oxizii metalelor alcaline şi cu oxidul de argint, deoarece numai niobiul (V) şi tantalul (V) au raze ionice potrivite pentru a forma o structură perovskitică. S-ar mai putea considera aici, ca ioni monovalenţi $Tl^+$ şi $Au^+$, care

au raze potrivite pentru pozițiile cationilor $A^+$(1,40 respectiv 1,37 Å), dar oxizii dubli respectivi n-au fost încă sintetizați. Astfel se cunosc compuși oxidici de forma :

$$A^+B^{5+}O_3 \text{ în care } A^+ = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag$$
$$B^{5+} = Nb^{5+}, Ta^{5+} (I^{5+})$$

Oxizii polinari ai niobiului și tantalului sînt mult mai numeroși, dintre care se pot cita tipurile :

$$A^{2+}(B^{3+}_{0,5}B^{5+}_{0,5})O_3 \text{ și } A^{2+}(B^{2+}_{0,33}B^{5+}_{0,66})O_3,$$

precum și $CdNb_2O_6$ sau $PbNb_2O_6$, care au structură perovskitică distorsionată.

Între compușii simpli de tip $A^+B^{5+}O_3$ există numeroase soluții solide.

Prin studii asupra echilibrelor de fază în sistemele binare anhidre ale pentoxizilor de niobiu și tantal cu oxizii sau carbonații metalelor alcaline, s-a constatat formarea unor niobați și tantalați solubili, care au anioni complecși distincți :

$$[Nb_6O_{19}]^{8-}, \quad [Nb_{12}O_{37}]^{14-}, \quad [Ta_6O_{19}]^{8-},$$

care în soluții apoase hidrolizează destul de ușor. Dar metaniobații și metatantalații alcalini, $A^+NbO_3$ și $A^+TaO_3$, cristalizează cu structură perovskitică, prezentînd și tranziții de faze cristalografice.

De exemplu, $NaNbO_3$ prezintă trei transformări de fază și are patru forme cristaline [13] :

$$\text{ortorombic} \xrightarrow{354^\circ} \text{„pseudotetragonal”} \xrightarrow{562^\circ} \text{tetragonal} \xrightarrow{640^\circ} \text{cubic}$$

Tot așa și $KNbO_3$ [14] :

$$\text{romboedric} \xrightarrow{-40^\circ} \text{rombic} \xrightarrow{210^\circ} \text{tetragonal} \xrightarrow{415^\circ} \text{cubic}$$

În mod asemănător se comportă $AgNbO_3$, care la temperatura obișnuită este izostructural cu faza ortorombică a $NaNbO_3$. Metaniobatul de argint prezintă transformările de fază următoare :

$$\text{ortorombic} \xrightarrow{292^\circ} \text{tetragonal} \xrightarrow{578^\circ} \text{cubic}$$

A. Reisman, F. Holtzberg ș.a. [15, 16] sînt primii care au studiat sistemele

$$Nb_2O_5 - A^+_2O \text{ (metale alcaline și argint)}$$

și au identificat o serie de compuși oxidici menționați în tabela 12.

Cei mai bazici niobați de sodiu sau potasiu sînt cei care se formează în raportul $3A_2^+O : Nb_2O_5$, raport caracteristic ortoniobaților, $A_3^+NbO_4$. Aceștia hidrolizează foarte repede cu apa.

Structura metaniobaților și metatantalaților diferă puțin între ei, de aceea $KNbO_3$ cu $KTaO_3$ pot forma o serie continuă de soluții solide.

Niobații de litiu (v. tabela 10) se solvă puțin în apă, cu reacție alcalină, fiind cei mai puțin stabili, în comparație cu ceilalți niobați alcalini.

Datorită proprietăților lor electrooptice și acustice, cu multe aplicații în tehnica modernă, niobații și tantalații de litiu fac obiectul unui foarte mare număr de studii, utilizîndu-se cele mai variate metode de investigație [17, 18].

*Tabela 12*

**Oxizii dubli în sistemul $A_2O - Nb_2O_5(Ta_2O_5)$**

| $Li_2O-Nb_2O_5$ | $Na_2O-Nb_2O_5$ | $K_2O-Nb_2O_5$ | $K_2O-Ta_2O_5$ |
|---|---|---|---|
| $3LiO\cdot Nb_2O_5$ | $3Na_2O\cdot Nb_2O_5$ | $3K_2O\cdot Nb_2O_5$ | $3K_2O\cdot Ta_2O_5$ |
| $Li_2O\cdot Nb_2O_5$ | $Na_2O\cdot Nb_2O_5$ | $K_2O\cdot Nb_2O_5$ | $K_2O\cdot Ta_2O_5$ |
| — | — | — | $K_2O\cdot 2Ta_2O_5$ |
| — | — | $K_2O\cdot 3Nb_2O_5$ | — |
| $Li_2O\cdot 4Nb_2O_5$ | $Na_2O\cdot 4Nb_2O_5$ | — | — |
| — | — | — | $K_2O\cdot 5Ta_2O_5$ |
| — | $Na_2O\cdot 7Nb_2O_5$ | — | — |
| — | $Na_2O\cdot 10Nb_2O_5$ | — | — |
| $Li_2O\cdot 14Nb_2O_5$ | $Na_2O\cdot 14Nb_2O_5$ | — | — |
| — | — | $2K_2O\cdot 3Nb_2O_5$ | — |
| — | — | $3K_2O\cdot 22Nb_2O_5$ | — |

În sistemul $Na(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ se obțin soluții solide pentru $x \leqslant 0{,}54$, care manifestă temperaturi de tranziție ce cresc odată cu creșterea lui $x$ [19].

Se obțin soluții solide și în sistemul $LiNbO_3-LiTaO_3$ [20], putîndu-se forma cristale mari cu proprietăți determinate, în anumite condiții de lucru. În sistemul $(Na_{1-x}Li_x)NbO_3$ se formează o soluție solidă în fază unică numai pentru $x \leqslant 0{,}14$ [21].

În sistemul $Ag_2O-Nb_2O_5$ [15] s-a semnalat existența $AgNbO_3\cdot H_2O(2H_2O)$, care la peste 1000° se descompune cu separare de argint liber. La temperatura camerei, $AgNbO_3$ este izostructural cu $NaNbO_3$ ortorombic [22, 23].

Sistemul $K_{1-x}Ag_xNbO_3$, în domeniul de compoziție $0{,}06 \leqslant x \leqslant 0{,}995$, pierde spontan oxigen și numai în afara acestor valori ale lui $x$ se formează soluții solide. S-au obținut compuși oxidici și de forma $(Na_{1-x}Ag_x)(Nb_{0.7}V_{0.3})O_3$ [23, 24].

În sistemele $K_2O-Nb_2O_5$ și $K_2O-Ta_2O_5$, structura și stoechiometria lor sînt determinate, în primă aproximație, de aranjamentul octaedrelor $NbO_6$. Adăugare de cantități crescînde de oxid alcalin la sinteza lor provoacă modificări în coordinarea interoctaedrică de la fețe comune la muchii comune, ca și în cazul sistemelor cu siliciu cînd se ia în considerare tetraedrul $SiO_4$ [15].

Scanned with OKEN Scanner

Prin substituirea ionilor alcalini între ei, în reţeaua perovskitică a niobaţilor sau tantalaţilor se modifică temperaturile de tranziţii fazice, implicit proprietăţile lor electrice.

În această clasă de combinaţii oxidice cu niobiu sau tantal s-au obţinut şi faze nestoechiometrice deficiente în oxigen, dar şi concomitent în metal alcalin, rezultînd, de exemplu, sisteme ca $Na_{1-x}NbO_{3-x/2}$[25].

Oxizii dubli de tipul :

$A^{2+}Nb_2O_6$ în care $A^{2+}$ = Ca, Sr, Ba, Pb şi

$A^{2+}Ta_2O_6$ în care $A^{2+}$ = Sr, Ba, Pb [26],

se pot încadra tot în clasa oxizilor dubli cu structură perovskitică. Se pare, totuşi, că aceşti compuşi au structuri înrudite cu bronzurile tetragonale de wolfram.

II.3.4.4. Oxizi complecşi ternari şi polinari cu Nb şi Ta de tip perovskitic. Se cunosc compuşi oxidici de tip perovskitic cu mai mult de două elemente în poziţiile B coordinate octaedric, cu formulă generală

$A^{2+}(B_x^{2+}B_y^{3+}B_z^{5+})\,O_3$ unde $A^{2+}$ = Sr, Ba, Pb ;

$B^{2+}$ = Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Co, Ni ;

$B^{3+}$ = Fe, Co ; $B^{5+}$ = Nb, Ta [27, 28, 29].

Media valenţelor cationilor din poziţiile B trebuie să fie egală cu patru, deci faza este de tipul $A^{II}B^{IV}O_3$.

Schimbările de compoziţie sînt însoţite adesea de modificări în proprietăţi. Fazele de acest tip au totuşi o stabilitate remarcabilă.

Pentru repartizarea cationilor în reţea s-au emis două ipoteze :

a) cationii din poziţiile B octaedrice sînt repartizaţi la întîmplare ;

b) cationii din aceste poziţii sînt aranjaţi în mod ordonat în reţea.

Prin studii mai aprofundate [29, 30] s-a stabilit că se poate desprinde următoarea regulă :

Dacă doi ioni sînt prezenţi în poziţiile B, probabil că se vor distribui ordonat, atunci cînd sarcinile lor diferă mult sau este o diferenţă apreciabilă între razele lor ionice.

De exemplu, în compuşii de forma :

$Ba(B_{0,5}^{3+}Nb_{0,5}^{5+})O_3$ unde $B^{3+} = Ln^{3+}, In^{3+}, Fe^{3+}$

$Ba(B_{0,5}^{3+}Ta_{0,5}^{5+})O_3$ unde $B^{3+} = Ln^{3+}, Fe^{3+}$

la care diferenţa de sarcină a cationilor B este 2. Dacă se păstrează constantă această diferenţă de sarcină, iar diferenţele de raze ionice vor fi mai mici decît 7 % sau mai mari decît 17 %, atunci cationii din poziţiile B vor fi repartizaţi la întîmplare.

În cazul compușilor :

$Ba(Mg^{2+}_{0,5}W^{6+}_{0,5})\,O_3$ cu diferență de sarcini 4 și diferență de raze 0,05 Å,

$Ba(Sr^{2+}_{0,33}Ta^{5+}_{0,67})\,O_3$ cu diferență de sarcină 3 și diferență de raze 0,44 Å,

ionii din pozițiile B vor fi aranjați ordonat. Există însă și excepții.

În tabela 13 sînt înscrișI o serie de compuși perovskitici mai complecși (ternari, cuaternari) [27, 28, 29, 31].

În tabela 14 se prezintă cîteva faze nestoechiometrice, deficiente în oxigen, precum și unele soluții solide între compușii ternari cuprinși în tabela 13, precedentă.

*Tabela 13*

**Compuși oxidici perovskitici ternari și cuaternari**

| Formula tip | Exemple pentru A și B |
|---|---|
| $A^{II}(B^{II}_{1/3}B^{V}_{2/3})\,O_3$ | $A^{II}$ = Sr, Ba, Pb, Fe<br>$B^{II}$ = Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Cu<br>$B^{V}$ = Nb, Ta |
| $A^{II}(B^{III}_{1/2}B^{V}_{1/2})\,O_3$ | $A^{II}$ = Sr, Ba, Pb<br>$B^{III}$ = Sc, La, $Ln^{3+}$ (Nd... Lw), In, Fe<br>$B^{V}$ = Nb, Ta |
| $A^{II}(Na_{1/4}Ta_{3/4})\,O_3$ | $A^{II}$ = Sr, Ba |
| $K,Bi(Zn_{1/3}Nb_{2/3})\,O_3$<br>$Ba(Ni_{1/6}Zn_{1/6}Nb_{2/3})\,O_3$ | |

*Tabela 14*

**Soluții solide și faze deficiente în oxigen ale compușilor perovskitici ternari și cuaternari**

| Formula tip | Exemple pentru A și B |
|---|---|
| $A^{II}(Fe^{III}_{1/2}B^{V}_{1/2})\,O_3$ | $A^{II}$ = Sr, Ba ; $B^{V}$ = Nb,Ta |
| $Ba\,(Fe^{II}_{1/3}Ta^{V}_{2/3})\,O_3$ | — |
| $A^{II}(B^{II}_{1/5}B^{III}_{1/5}B^{V}_{3/5})\,O_3$ | $A^{II}$ = Sr, Ba ; $B^{II}$ = Zn ; $B^{III}$ = Fe<br>$B^{V}$ = Nb, Ta |
| $A^{II}(B^{II}_{1/7}B^{III}_{2/7}Ta^{V}_{4/7})\,O_3$ | $A^{II}$ = Sr, Ba ; $Be^{II}$ = Fe, Co ;<br>$B^{III}$ = Fe, Co |
| $A^{II}(B^{II}_{1/2}B^{V}_{1/2})\,O_{2,75}$ | $A^{II}$ = Sr, Ba ; $B^{II}$ = Sr, Ba, Co ;<br>$B^{V}$ = Nb, Ta |
| $Ba\,(Fe^{III}_{3/4}B^{V}_{1/4})\,O_{2,75}$ | $B^{V}$ = Nb, Ta |
| $Sr\,(Fe^{III}_{7/10}Nb^{V}_{3/10})\,O_{2,80}$ | — |

Scanned with OKEN Scanner

Acești compuși sînt importanți din punct de vedere teoretic, prin complexitatea lor structurală, tranzițiile de faze variind în limite largi de temperatură, în funcție de compoziție și natura cationilor prezenți în rețea. Aceste variații duc la abateri de la structura perovskitică ideală, modificînd și proprietățile lor.

## II.4. COMPUȘI OXIDICI NUMIȚI „BRONZURI"

II.4.1. *Bronzuri de wolfram.* Oxizii de wolfram cu cationi A monovalenți, de tipul $A_xWO_3$, prezintă o serie de faze deosebit de interesante, care se pot include în structura perovskitică. Datorită aspectului lor și a unor proprietăți asemănătoare metalelor, în anumite domenii de compoziție, dar cu structură perovskitică, aceste combinații oxidice au fost numite „bronzuri".

Bronzurile de wolfram sînt caracterizate prin grupe de atomi de forma $ReO_3$, distorsionate, în centrul cărora se găsește W. Ele se unesc prin vîrfuri și se îmbină în așa fel că se formează tuneluri mărginite de atomii de oxigen, în care se inserează atomii străini.

După această structură, se disting trei tipuri de bronzuri de wolfram și compuși omologi.

1. O structură perovskitică lacunară, în care ionii străini inserați ocupă tuneluri cu secțiune cvasipătratică (fig. 20 *a*). Dilatarea rețelei prin inserția ionilor străini este foarte slabă și practic nu este influențată de natura acestor ioni.

2. O structură pătratică cu tuneluri de secțiune pentagonală, pătrată sau triunghiulară (fig. 20 *b*). Se obține la presiune normală pentru toate elementele alcaline, cu excepția litiului.

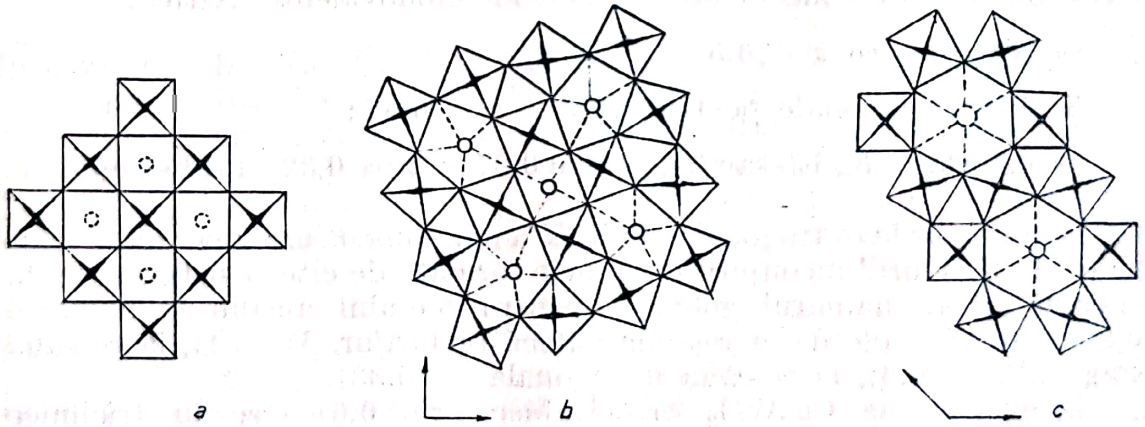



Fig. 20. — Schițele structurilor bronzurilor de wolfram:
*a* — tuneluri pătratice; *b* — tuneluri pentagonale; *c* — tuneluri hexagonale.

Această structură se regăsește și la bronzurile de niobiu. De exemplu, la bronzul $Li_2Na_3Nb_5O_{15}$, sodiul ocupă tunelurile cu secțiune pentagonală sau pătrată, iar litiul tunelurile cu secțiune triunghiulară.

3. O structură hexagonală cu tuneluri hexagonale și triunghiulare (fig. 20 *c*). Bronzurile în care $K^+$ sau ioni cu dimensiuni mai mari (K, Rb,

Cs) ocupă exclusiv tunelurile cu secţiune hexagonală, se obţin la presiune ordinară. Bronzurile de $Li^+$, $Na^+$, $NH_4^+$ au fost obţinute sub presiune.

În general se mai numesc şi „bronzuri oxigenate" fazele nestoechiometrice caracterizate prin inserţia unui element A într-o reţea oxigenată constituită din poliedri de forma $BO_n$, unde B este un element metalic de tranziţie. Neutralitatea electrică a reţelei se explică prin aceea că elementul B se găseşte, cel puţin formal, în două grade de oxidare diferită ($W^{5+}$, $W^{6+}$; $Mo^{4+}$, $Mo^{6+}$; $V^{4+}$, $V^{5+}$ etc.).

Bronzul de wolfram şi sodiu, $Na_xWO_3$, are structură perovskitică pentru valorile $0{,}3 < x < 0{,}95$; o structură tetragonală — oarecum înrudită cu structura perovskitei — în domeniul $0{,}1 < x < 0{,}28$, dar structura devine monoclinică pentru $x < 0{,}1$.

Aceşti compuşi reprezintă faze deficitare ale compusului stoechiometric $NaWO_3$, care nu a fost obţinut. În structura lor, raportul W : O este 1 : 3. Deci pentru fiecare ion de $Na^+$ trebuie să existe un ion de $W^{5+}$, restul rămîn sub formă de ioni $W^{6+}$. Prin urmare, formula acestor compuşi se poate scrie mai exact astfel: $Na_xW^{5+}_xW^{6+}_{1-x}O_3$, dar în reţea ionii $W^{5+}$ şi $W^{6+}$ rămîn echivalenţi.

Din proprietăţile lor cvasimetalice şi din măsurători magnetice se deduce că bronzurile wolframice ar putea fi considerate mai bine ca soluţii solide de metale alcaline în $WO_3$, dar nu se poate generaliza structura compuşilor de acest tip. Ei au luciu metalic şi culori care variază cu conţinutul $x$ de sodiu în reţea, de la violet închis ($x \sim 0{,}3$), la roşu ($x \sim 0{,}6$), la galben-auriu ($x \sim 1$). Luînd în considerare şi alte proprietăţi fizice (conductibilitate, susceptibilitate magnetică etc.) se deduce că atomii de sodiu sînt dispersaţi în reţeaua $WO_3$ şi sînt ionizaţi în $Na^+$ şi electroni liberi. Aceşti electroni ar putea fi situaţi în benzi de energie, asemănător cu metalele.

S-au preparat diferite bronzuri de wolfram cu metale alcaline în diferite domenii de concentrare a metalelor monovalente. Astfel:

$Li_xWO_3$ pentru $x < 0{,}5$;

$K_xWO_3$ tetragonale pentru $0{,}475 < x < 0{,}57$;

bronzurile cu K, Rb sau Cs, pentru $0{,}27 < x < 0{,}32$, sînt hexagonale.

În bronzurile tetragonale ionii $K^+$, cu dimensiuni mai mari, sînt situaţi în „tuneluri" înconjurate de inele formate de cîte 5 octaedri $WO_6$. Raportul dintre numărul golurilor pentru metalul alcalin şi numărul atomilor de W scade de la reţeaua cubică (goluri/nr. W = 1), la reţeaua tetragonală (= 0,6), la reţeaua hexagonală (= 0,33).

Bronzurile de $Cu_xWO_3$ ortorombice ($x = 0{,}6$) trec în triclinice ($x = 0{,}77$). $Ba_xWO_3$ este tetragonal asemănător cu $K_xWO_3$. Bronzurile $Ca_xWO_3$ şi $Al_xWO_3$ îşi schimbă structura, în felul următor:

$$\text{monoclinic} \rightarrow \text{ortorombic} \rightarrow \text{tetragonal},$$

odată cu creşterea lui $x$ şi a temperaturii. Bronzurile $In_xWO_3$ ($0{,}26 < x < 0{,}33$) şi $Ln^{3+}_{0.1}WO_3$ sînt izostructurale cu bronzurile hexagonale cu Rb şi Cs. Bronzurile de W posedă o remarcabilă inerţie chimică. Nu sînt atacate decît de reactivii care distrug reţeaua $WO_3$.

Scanned with OKEN Scanner

II.4.2. *Bronzuri de molibden.* Bronzurile de molibden şi metale alcaline sînt asemănătoare cu bronzurile de wolfram, cînd sînt preparate la presiuni mari. De exemplu, compuşii în sistemul $MoO_3—MoO_2—A_2O$ (A = Li, Na, K) au fost obţinuţi prin încălzirea la 500° a amestecului de componenţi în tuburi de aur, închise. La compuşii de forma $M_xMoO_3$, pentru diferite valori ale lui $x$, forma cristalină este diferită depinzînd şi de natura metalului alcalin :

$Na_xMoO_3$ ($x = 0{,}9—0{,}97$) cubic ; $K_xMoO_3$ ($x = 0{,}5$) tetragonal ;

$K_xMoO_3$ ($x = 0{,}89—0{,}93$) cubic ; $Rb_xMoO_3$($x = 0{,}27$) hexagonal.

Pentru compuşii cu potasiu de forma $K_{0,30}MoO_3$ şi $K_{0,33}MoO_3$, octaedrii $MoO_6$ se unesc prin muchii şi se grupează în blocuri [32], (fig. 20), unite prin vîrfuri.

Într-o fază de forma $MoW_{11}O_{36}$, toate tunelurile sînt vide, iar atomii de Mo şi W sînt aranjaţi în şiruri paralele. Există şi faze mai complexe conţinînd Mo şi W, de tipul : $Na_{0,25}Mo_xW_{1-x}O_3$ ($0 < x < 0{,}1$).

II.4.3. *Bronzuri de vanadiu* [6, 32, 33, 34, 137]. În ultimul timp se studiază mult bronzurile de vanadiu, care au însă structuri distorsionate. Astfel $K_xV_2O_5$ şi $Ag_{1-x}V_2O_5$ au structuri ortorombice şi monoclinice.

În oxizii micşti de tipul

$$xA_2O \cdot mV_2O_4 \cdot nV_2O_5$$

A este un metal monovalent, iar în reţea, vanadiul se află în două trepte de oxidare $V^{4+}$ şi $V^{5+}$. Formula lor poate fi scrisă astfel :

$$A_xV_m^{4+}V_n^{5+}O_y$$

în care A = Li, Na, K, $Cu^+$, Ag, iar $x = 0{,}17—1{,}33$ ; $m = 0{,}01—1{,}33$ ; $n = 1{,}99—0{,}67$ ; $y = 4{,}83—5{,}44$ şi $m + n = 2$.

Aceşti compuşi, studiaţi mai întîi de Hardy şi colaboratorii [32] şi de Pouchard [35], sînt de fapt combinaţii ternare $A_2O—V_2O_4—V_2O_5$ [32, 33, 34], iar în sistemul $V_2O_5—A_2O \cdot V_2O_4$ conţinutul în metalul monovalent este egal cu cel al vanadiului tetravalent şi putem scrie compoziţia sa în forma următoare :

$$A_xV_x^{4+}V_{2-x}^{5+}O_5$$

unde $x$ poate avea diferite valori : $0 < x \leqslant 1$.

La început s-a studiat formarea compuşilor $A_xV_2O_5$, în care A = Li, Na, K, Ag, după reacţia :

$$xA_2O + 2xVO_2 + (2 - x)\,V_2O_5 \rightarrow 2A_xV_x^{4+}V_{2-x}^{5+}O_5$$

S-au pus astfel în evidenţă mai multe faze ($\alpha$, $\alpha'$, $\beta$, $\beta'$, $\gamma$, $\delta$) cu compoziţie variabilă [32], în domenii limitate ($0 < x \leqslant 1$) depinzînd şi de natura metalului monovalent (fig. 21).

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, faza $A_xV_2O_5$ a fost pusă în evidență pentru valori foarte mici ale raportului $A/V_2O_5 = \alpha$, în care A = Li, Na, K, Cu, Ag, Mg, Co, Ni, Zn, Cd sau Pb. Această fază poate fi considerată ca o soluție solidă de ioni $A^+$ sau $A^{2+}$ inserați în celula $V_2O_5$.

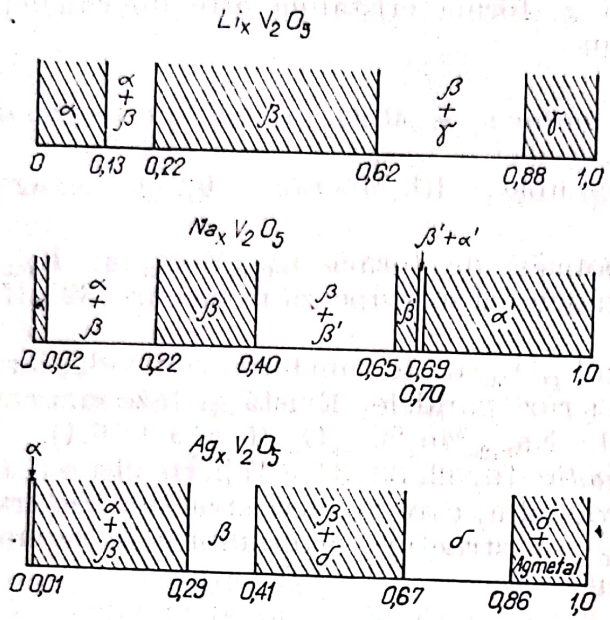



Fig. 21. — Diferite faze ale bronzurilor de vanadiu, după Hardy și colab. [32].

Ionii de oxigen formează bipiramide triunghiulare sau octaedri distorsionați. În centrul acestor poliedre se situează ionii de vanadiu. Octaedrii și bipiramidele se leagă prin muchii comune, formînd lanțuri paralele. La rîndul lor, lanțurile vecine se leagă prin colțurile poliedrelor, constituind adevărate foițe de compoziție $(V_2O_5)_n$. Între foițe sau și între lanțuri se formează tuneluri cu diferite secțiuni în care se inserează ionii $A^+$ sau $A^{2+}$ și astfel se asigură coeziunea rețelei (fig. 22). S-au obținut așa-numitele *bronzuri oxigenate mixte* [6], cu două variabile : inserția $x$ și substituția $y$, de tipul

$$A_x^+V_{2(1-y)-x}^{5+}V_{x+y}^{4+}B_y^{6+}O_5$$

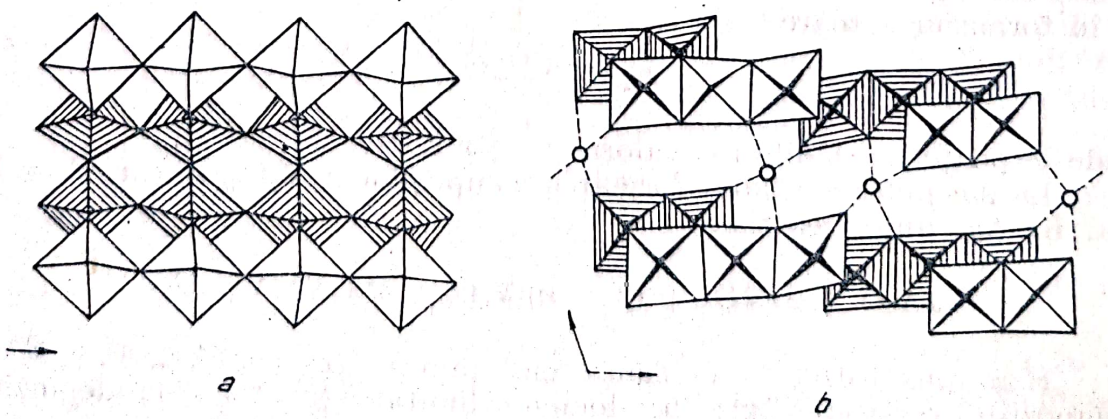



Fig. 22. — *a* — Structura $V_2O_5$ ; *b* — structura bronzului $Na_{2-x}V_6O_{15}$.

Dacă $y = x$, formula se restrînge la

$$A_x^{+}V_{2-3x}^{5+}V_{2x}^{4+}B_x^{6+}O_5 \quad (B^{6+} = Mo^{6+} \text{ sau } W^{6+})$$

Ionii de oxigen sînt aranjaţi octaedric şi bipiramidal triunghiular, iar Mo sau W, probabil şi $V^{4+}$, ocupă poziţii octaedrice. Există şi alte tipuri de bronzuri de vanadiu.

Bronzurile de vanadiu în general sînt greu atacate de acizi. De exemplu bronzurile de V şi Ag, în HCl n se solvă total abia într-o săptămînă, iar în HCl n/10 aproximativ în 10 săptămîni.

II.4.4. *Bronzuri de niobiu şi tantal.* Între oxizii de niobiu şi de tantal şi metale bivalente din grupa a II-a a sistemului periodic, se formează oxizi dubli cu structură perovskitică, care prezintă proprietăţi asemănătoare cu bronzurile de wolfram, privind variaţia compoziţiei, a culorii sau a conductibilităţii electrice.

De exemplu, la compusul oxidic $Sr_xNbO_3$ în care $0{,}70 < x < 0{,}95$, culoarea variază de la albastru închis pînă la roşu, pe măsură ce creşte conţinutul în stronţiu [36].

Bronzurile de tantal cu compoziţiile următoare:

$Ba_{0.5}TaO_3$ $\qquad$ $K_{0.5}(W_{0.5}Ta_{0.5})O_3$

$Sr_{0.5}TaO_3$ $\qquad$ $K_{0.4}Ba_{0.1}(W_{0.4}Ta_{0.6})O_3$

$Ba_{0.5}TaO_{2.5}$ $\qquad$ $Na_{0.4}Sr_{0.1}(W_{0.4}Ta_{0.6})O_3$

prezintă deficienţe cationice sau anionice şi au structura bronzului de wolfram $K_{0.6}WO_3$, tetragonal.

Bronzurile de niobiu de tipul

$$A^{2+}Nb_2O_6 \quad \text{unde} \quad A^{2+} = Ca,\ Sr,\ Ba,\ Pb$$

de asemenea au structura bronzului de wolfram, în care raportul Nb : O se menţine la 1 : 3.

În bronzul cu deficit de oxigen $Ba_{0.5}TaO_{2.5}$ se poate înlocui parţial Ta cu Nb, formînd, de exemplu, compusul $Ba_{0.5}(Nb_{0.5}Ta_{0.5})O_{2.5}$, fără să se modifice structura. Dar dacă în locul Ba se află Sr, atunci nu se poate face înlocuirea fără modificarea structurii, care aduce după sine şi modificarea proprietăţilor, mai ales cele electrice [27].

Prin condiţii potrivite de lucru şi prin substituiri corespunzătoare în poziţiile A, se obţin faze mai complexe cu proprietăţi modificate după necesităţile practice [27].

Astfel se cunosc mulţi compuşi oxidici cu un metal alcalin şi altul alcalino-pămîntos, de exemplu de tipul:

$$A^{+}A_2^{2+}Nb_5O_{15},$$

precum şi multe soluţii solide între diferite astfel de combinaţii, din care

o serie sînt indicate în tabela 15. Aceştia au de obicei structura ortorombică la temperatura camerei, trecînd în structură tetragonală la temperatură mai ridicată, cînd se modifică şi proprietăţile. Acest fel de compuşi sînt importanţi mai ales prin proprietăţile lor electrooptice.

*Tabela 15*

**Bronzuri de niobiu**

| Tip $A^+A_2^{2+}Nb_5O_{15}$ | Soluţii solide |
|---|---|
| $A^+Sr_2Nb_5O_{15}$<br>$A^+Ba_2NbO_{15}$<br>($A^+$ = Na, K, Rb)<br>$KSrPbNb_5O_{15}$<br>$K_2LaNb_5O_{15}$<br>$Li_2Na_3Nb_5O_{15}$<br>$Li_2K_3Nb_5O_{15}$ | $KSr_2Nb_5O_{15}-KBa_2Nb_5O_{15}$<br>$KPb_2 \quad -KBa_2$<br>$KSr_2 \quad -KPb_2$<br>$KPb_2 \quad -KLa$ |
| *Soluţii solide*<br>$A^+NbO_3-A^{2+}Nb_2O_6$<br>$Na_{1-x}A^{2+}_{x/2}NbO_3$<br>$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ | <br>$A^+$ = Na, K; $A^{2+}$ = Sr, Ba<br>$A^{2+}$ = Sr, Pb, Pd<br>$0{,}25 < x < 0{,}75$ |

Se formează soluţii solide şi în sistemul ternar:

$$NaNbO_3-SrNb_2O_6-CdNb_2O_6$$

de forma $Na_{1-x}Sr_nCd_pNbO_3$ în care $n + p = x/2$ între limitele $0<x<0{,}4$, pentru diferite rapoarte $n:p$ între 1 : 2 şi 2 : 1. Proprietăţile lor variază în funcţie de valorile lui $x$, $n$ şi $p$ [38]. Există faze omoloage bronzurilor de W în seria $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$, în care sarcinile se compensează, Nb rămînînd totdeauna $Nb^{5+}$. Se pot obţine şi diferite alte tipuri de bronzuri, la presiune şi temperaturi mari, cum sînt $A_xUO_3$ şi $A_xReO_3$ pentru A = Li, Na, K.

## II.5. OXIZI DUBLI CU STRUCTURĂ DE NaCl

Cu excepţia $Pd^{II}$, $Pt^{II}$, $Cu^{II}$ şi ionii metalelor posttranziţionale, oxizii metalelor bivalente pot forma între ei şi oxizi dubli cu structura clorurii de sodiu. De exemplu:

$$Mg_6^{2+}Mn^{4+}O_8,\ Ca_6^{2+}Pb^{4+}O_8,\ Li_2TiO_3,\ LiFeO_3$$

deşi PbO şi CaO nu au structura NaCl.

Prin substituire cu cantităţi mici de alte elemente se obţin oxizi dubli cu fluorescenţă mărită. În general însă, acest fel de oxizi dubli sînt mai puţin interesanţi.

Scanned with OKEN Scanner

## II.6. OXIZI DUBLI CU STRUCTURĂ FLUORITICĂ ($CaF_2$) [5, 10]

Elementele tetravalente Zr, Hf, $Ce^{4+}$, $Pr^{4+}$, $Tb^{4+}$ și actinidele Th, Pa, U, Np, Pu, Am, în treapta de valență $4^+$, pot forma oxizi dubli cu structură înrudită cu cea a fluoritei. Prezența altor cationi în cantități variabile stabilizează această structură. De exemplu,

$$A_2^{3+}Zr_2O_7 \text{ unde } A^{3+} = La^{3+}, Ce^{3+}$$

au structura fluoritei, dar cu muchia cubului de două ori mai mare decît la $CaF_2$. Prin încălzire la 1000°, $Ce_2Zr_2O_7$ formează $CeZrO_4$, care are structura simplă a fluoritei.

Soluțiile solide între $CeO_2$ și $ZrO_2$ (la 2000°) sînt nestabile dacă $CeO_2 < 90\%$ molare.

Se formează soluții solide în sistemul ternar

$$AO-La_2O_3-ZrO_2 \text{ pentru } A = Mg, Ca$$

cu structură asemănătoare fluoritei numai dacă AO este în cantitate mică.

În soluțiile solide cu pînă la 40% molare MgO, în sistemul:

$$La_2Zr_2O_7 - MgO,$$

Mg înlocuiește La și Zr din pozițiile lor în rețea, dar nu provoacă modificări cristalografice.

În faza nestoechiometrică cu deficiență de oxigen,

$$La_{4/3}Zr_{4/3}Mg_{4/3}O_{2_{2/3}}\square_{2/3},$$

pînă la limita de 50% molare MgO, celula elementară este cea de $CaF_2$, în care pozițiile cationice sînt ocupate întîmplător de $Mg^{2+}$, $La^{3+}$, $Zr^{4+}$, rămînînd 2/3 goluri anionice.

În soluțiile solide cu structură fluoritică de tipul

$$A_k^{z+}B_{4-k}^{4+}O_{8-k/2(4-z)},$$

cînd $B^{4+}$ este $Ti^{4+}$, atunci A poate fi Fe, Co, Ni; cînd $B^{4+}$ este $Zr^{4+}$, atunci A poate fi V, Cr, Mo, W, Mn.

Sistemele:

$$Ce_2O_3-CeO_2;\ Pr_2O_3-PrO_2 \text{ și } Tb_2O_3-TbO_2$$

formează oxizi dubli ca faze intermediare cu structură fluoritică cu defecte. Acești oxizi dubli conțin același element cationic cu două stări de oxidare diferite.

În sistemele cu lantanide ($Ln^{3+}$ seria C),

$$Y^{3+}-Ce^{4+},\ Y^{3+}-Pr^{4+},\ Gd^{3+}-Ce^{4+},\ Sm^{3+}-Ce^{4+} \text{ etc.},$$

structura fluoritei se modifică continuu.

Scanned with OKEN Scanner

## II.7. OXIZI DUBLI CU STRUCTURĂ DE RUTIL [5, 10]

Cationii cu rază convenabilă pentru coordinare 6, dau frecvent structură de tip rutil, de exemplu $ZrSiO_4$ (zircon) şi $CaWO_4$ (scheelit).

Structura de tip rutil, cu cationii dispuşi întîmplător, este adoptată şi de multe alte combinaţii oxidice. O serie de astfel de exemple sînt incluse în tabela 16.

*Tabela 16*

**Oxizi dubli cu structură tip rutil**

| Formula tip | Exemple pentru $A^{3+}$, $A^{2+}$, $A^{+}$ |
|---|---|
| $A^{4+}B^{4+}O_4$<br>$A^{4+}GeO_4$<br>$A^{4+}SiO_4$ | $A^{4+}$ = Zr, Ce, Th<br>= Zr... |
| $A^{3+}B^{5+}O_4$<br>$A^{3+}VO_4$<br>$A^{3+}NbO_4$<br>$A^{3+}TaO_4$<br>$A^{3+}SbO_4$ | $A^{3+}$ = Ce($Ln^{3+}$) Cr, Rh(probabil $Rh^{4+}V^{4+}O_4$?)<br>= Cr, Fe, Rh<br>= Cr, Fe, Rh<br>= Al, Ga, Cr, Fe, Rh |
| $A^{2+}B_2^{5+}O_6$<br>$A^{2+}Nb_2O_6$<br>$A^{2+}Ta_2O_6$<br>$A^{2+}Sb_2O_6$ | $A^{2+}$ = Mg, Zn, Fe, Co, Ni<br>= Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni<br>= Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni |
| $A^{+}B^{5+}O_8$<br>$A^{+}V_3^{5+}O_8$ | $A^{+}$ = Li ($Li_{1-x}V_3^{5+}O_6$) |
| $A^{2+}B^{6+}O_4$<br>$A^{2+}WO_4$<br>$A^{2+}MoO_4$ | $A^{2+}$ = Ca, Ba, Pb<br>= Ca, Ba, Pb |
| $A^{+}Cr_3^{6+}O_8$<br>$A^{+}Cr_2^{6+}MoO_8$ | $A^{+}$ = metale alcaline |

În oxizii dubli de tip *niobit* $A^{2+}B_2^{5+}O_6$, ionii de $O^{2-}$ sînt aranjaţi compact hexagonal.

Cînd metalele tranziţionale se află în treapta lor de oxidare cea mai mare, se obţine structură asemănătoare scheelitei, $A^{1+}B^{6+}O_4$. În această din urmă clasă se înscriu şi următorii oxizi mai complecşi: $NaLa(WO_4)_2$, $Na_5La(WO_4)_4$, $Na_8La_2(WO_4)_7$, $Na_6La_4(WO_4)_9$ etc. Amestecul primilor doi compuşi din această serie poate reacţiona şi în felul următor:

$$3NaLa(WO_4)_2 + Na_5La(WO_4)_4 \rightarrow Na_8La_4(WO_4)_{10} + Na_2WO_4$$

## II.8. FERITE [8, 9]

Feritele sînt oxizi dubli pe bază de $Fe_2O_3$ combinat cu oxidul altui element metalic notat $MO_n$ ($n$ = număr întreg sau fracţionar).

Scanned with OKEN Scanner

Feritele se pot prezenta prin formula generală

$$xMO_n \cdot yFe_2O_3$$

Luînd în considerare valoarea numerică a lui $n$, se constată că se pot forma diferite tipuri de ferite, după cum urmează:

— Dacă $n = 0{,}5$, M este ionul unui metal monovalent, din care se cunosc două tipuri de ferite:

$$M_2O \cdot Fe_2O_3 \quad \text{şi} \quad M_2O \cdot 5Fe_2O_3.$$

— Cînd $n = 1$, atunci M este ionul unui metal bivalent. În acest caz, dacă raza ionului $M^{2+}$, $r < 1$ Å, se formează ferita $MO \cdot Fe_2O_3$ ($MFe_2O_4$) cu structură spinelică. Dacă $r > 1$ Å, se pot forma două ferite $MFe_2O_4$ şi $MO \cdot 6Fe_2O_3$ sau $MFe_{12}O_{19}$, ambele cu structură hexagonală.

— Dacă $n = 0{,}66$ sau 3/2, atunci M este ionul unui metal trivalent. În acest caz, cînd raza ionului $M^{3+}$ este de acelaşi ordin de mărime cu raza $Fe^{3+}$ ($\sim 0{,}67$ Å), se formează soluţii solide ale $M^{3+}$ în oxidul $\alpha$-$Fe_2O_3$, cu formula: $M_x^{3+}Fe_{2-x}O_3$.

Cînd $rM^{3+} \gg rFe^{3+}$, cum sînt razele ionilor de $Ln^{3+}$, se formează ferite cu formula:

$$3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3 \text{ sau } M_3^{3+}Fe_5O_{12},$$

de tip granat. Uneori se formează ferite de tip perovskitic sau apropiat: $M_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ sau $MFeO_3$.

Se cunosc ferite rezultate prin combinarea $Fe_2O_3$ cu oxizii metalelor tetravalente, pentavalente sau hexavalente, dar sînt considerate de mai mică importanţă şi sînt mai puţin cunoscute.

Toate feritele au unele caracteristici comune:

— sînt asociaţii în fază solidă macromoleculare, la care reţeaua ionilor de $O^{2-}$ este destul de compactă cu structură cubică cu feţe centrate sau de tip hexagonal,

— ionii de M şi Fe se pot substitui cu ioni de natură apropiată şi pot forma şi reţele cu lacune,

— ionul $Fe^{3+}$ are un moment magnetic important (5 $\mu_B$), dar ionii metalelor tranziţionale sau lantanidice aduc o contribuţie magnetică suplimentară.

În general, feritele se pot încadra prin structura lor în reţelele spinelică, perovskitică, granatică şi hexagonală.

II.8.1. *Ferite cu structură spinelică de formulă* $M^{2+}B_2^{3+}O_4$

pentru spinel normal $M^{2+}$ = Mn, Zn, Cd,
$B^{3+}$ = Fe, Cr, Al, $Mn^{3+}$;

pentru spinel invers $M^{2+} = Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, Ni, Cu (Mg).

Feritele, atît cele cu structură spinelică de tip normal, cît şi cele de tip invers, încălzite la temperaturi ridicate ($\sim 1000°$) tind spre o aranjare statistic dezordonată, care se păstrează prin răcire bruscă (călire), spre deosebire de probele răcite încet. Totodată, la răcire lentă feritele



Scanned with OKEN Scanner

de tip spinel invers suferă o deformare cristalină spre o structură ortorombică (de ex. $Fe_3O_4$) sau romboedrică. Datorită unor efecte Jahn-Teller pot rezulta și alte transformări; de exemplu, ferita de cupru trece din structura cubică în pătratică.

Feritele spinelice simple pot forma între ele soluții solide în orice proporție, putînd fi reprezentate prin formula:

$$\underset{\text{poziții A}}{M_x^{2+}\,F_{1-x}^{3+}}\,[\underset{\text{poziții B}}{M_{1-x}^{2+}\,Fe_{1+x}^{3+}}]\,O_4,$$

care rezumă toate posibilitățile.

De exemplu, pentru $x = 0{,}8$ se cunoaște o ferită de compoziția $Ni_{0,8}^{2+}\,Fe_{0,2}^{3+}\,[Ni_{0,2}^{2+}\,Fe_{1,8}^{3+}]\,O_4$ sau încă și $Co_{0,8}^{2+}\,Fe_{2,2}^{3+}\,O_4$.

Considerînd formula generală de mai sus, cînd $x = 1$, rezultă spinel normal, iar cînd $x = 0$ se formează spinel invers.

Feritele de tip spinel formează în mod frecvent soluții solide prin diferite mecanisme. De exemplu:

— Ionii $Fe^{3+}$ se înlocuiesc parțial cu alți ioni trivalenți ($Cr^{3+}$, $Mn^{3+}$, $Al^{3+}$), după cum și ionii bivalenți se pot înlocui cu alții.

— Substituirea poate decurge și în mod cuplat:

$$2Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + M^{+}$$

$$2Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$$

— De asemenea, prin procese redox se pot forma lacune:

$$3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square$$

Lacunele pot fi distribuite statistic ordonat sau dezordonat. De exemplu, oxidul $\gamma$-$Fe_2O_3$ este un spinel lacunar, rezultat prin oxidarea magnetitei ($Fe_3O_4$). Oxidul $\gamma$-$Fe_2O_3$ este termic nestabil, dar poate fi stabilizat prin „doparea" unor lacune din rețeaua sa cu ioni alcalini, în sensul:

$$2Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Na^{+}$$

II.8.2. *Ferite cu structură perovskitică.* Acestea pot fi de compoziția următore:

1. $M^{3+}B^{3+}O_3$ unde $B^{3+} = Fe, Cr, Mn, Al$

$M^{3+} = Ln^{3+}(La, Pr, Nd, Gd, Y)$

2. $M^{2+}B^{4+}O_3$ unde $B^{4+} = Ti^{4+}, Mn^{4+}$

$M^{2+} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$

Din compuși de tipul 1 și 2 se pot forma soluții solide (compuși micști):

$$M^{3+}B^{3+}O_3 - M^{2+}B^{4+}O_3$$

La feritele perovskitice, celula elementară constă dintr-o singură moleculă $MBO_3$.

II.8.3. *Ferite cu structură granitică.* Feritele corespunzătoare pot fi reprezentate prin formula generală următoare:

$$M_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12} \text{ sau } 3M_2^{3+}O_3 \cdot 5Fe_2O_3$$

Scanned with OKEN Scanner

în care $M^{3+}$ sînt ioni de lantanide ($Ln^{3+}$) de la samariu pînă la luteţiu, plus itriu.

Numele acestor ferite vine de la *granaţi*, care formează o grupă de silicaţi naturali cu formula $A_3B_2(SiO_4)_3$ în care A = Mg, Ca, $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$; B = Al, $Fe^{3+}$, $Mn^{3+}$. Cea mai răspîndită structură cristalină granatică, în sistemul cubic, este dodecaedrul romboidal (fig. 23).

Cele mai cunoscute ferite din această clasă sînt:

$$3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3 \quad \text{şi} \quad 3Gd_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$$

Celula elementară a feritelor de tip granatic cuprinde 8 molecule $M_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$, adică 24 ioni $M^{3+}$, 40 ioni $Fe^{3+}$ şi 96 ioni $O^{2-}$.

Din numărul ionilor de $Fe^{3+}$, 16 sînt incluşi în golurile octaedrice, iar restul de 24 se găsesc în golurile tetraedrice. Ionii $Ln^{3+}$ sînt înconjuraţi de 8 ioni de $O^{2-}$, ocupînd astfel poziţii aparte. Ionii de oxigen însă nu formează o reţea compactă, ceea ce deosebeşte structura granaţilor de cea a spinelilor.

II.8.4. *Ferite zise „hexagonale"*. Diferitele tipuri de astfel de ferite sînt prezentate în tabela 17.

La obţinerea feritelor de acest gen s-a constatat că, atunci cînd raza ionului metalic $M^{2+}$ este mai mare decît 1 Å, se formează ferite cu structură diferită de cea a spinelilor.

În cazul ionilor $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Pb^{2+}$ (cu razele 1,27; 1,43 respectiv 1,32 Å) se pot forma două tipuri de ferite:

$$MFe_{12}O_{19} \quad \text{şi} \quad MFe_2O_4.$$

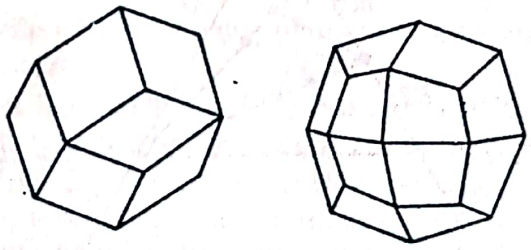


Fig. 23. — Dodecaedre romboidale, cele mai simple cristale granatice.

Feritele de formulă $MFe_2O_4$ sînt relativ puţin interesante. Cele mai interesante sînt feritele de tipul „manganoplumbitei", adică $MFe_{12}O_{19}$ sau $MO.6Fe_2O_3$. În astfel de ferite ionii de oxigen sînt aranjaţi hexagonal compact în unele zone din cristal, iar în altele formează cuburi cu feţe centrate [8].

Ionii $M^{2+}$ cu rază de acelaşi ordin de mărime ca şi cea a ionilor de $O^{2-}$ (1,32 Å), pot participa la formarea reţelei compacte a oxigenului. Ionii de $Fe^{3+}$ cu rază mică (0,64 Å) pot ocupa atît poziţiile tetraedrice, cele octaedrice cît şi goluri mărginite de cîte 5 ioni de $O^{2-}$, constituind o bipiramidă triunghiulară.

Între feritele de tip M, W, Y, Z şi S, se pot forma soluţii solide speciale. De exemplu:

$$W = M + S \qquad \text{sau} \qquad Z = M + Y \text{ etc.}$$

Considerînd diagrama ternară [8] (fig. 24), $MO-BaO-Fe_2O_3$, în care M = Ni, Zn, Mg, Co, $Fe^{2+}$, se va forma în mod normal o ferită tip

*Tabela 17*
**Ferite cu structură hexagonală**

| Formula tip | Exemple pentru M |
|---|---|
| $W = BaM_2^{2+}Fe_{16}O_{27}$ ($BaO.2MO.8Fe_2O_3$) | $M^{2+}$ = Mn, Fe, Co, Ni, Zn<br>2M = (Zn, Fe); (Mn, Zn); ($Fe_{0,5}Zn_{1,5}$); ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}$, Fe); ($Ni_{0,5}$, Zn, $Fe_{0.5}^{2+}$); ($Fe_{0.5}^{2+}Co_{0,75}$, $Zn_{0,75}$) |
| $Y = Ba_2M_2Fe_{12}O_{22}$ ($2BaO.2MO.12Fe_2O_3$) | M = Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Cu<br>2M = ($Zn_{1,5}$, $Fe_{0,5}$); ... |
| $Z = Ba_3M_2Fe_{24}O_{41}$ ($3BaO.2MO.12Fe_2O_3$) | Mg, Co, Ni, Cu |
| $M = BaFe_{12}O_{19}$ ($BaO.6Fe_2O_3$) | Ba(Sr, Pb) |
| $S = M_2Fe_4O_8$ ($2MO.2Fe_2O_3$) | |
| $BaFe_2O_4$($BaO.Fe_2O_3$) | |

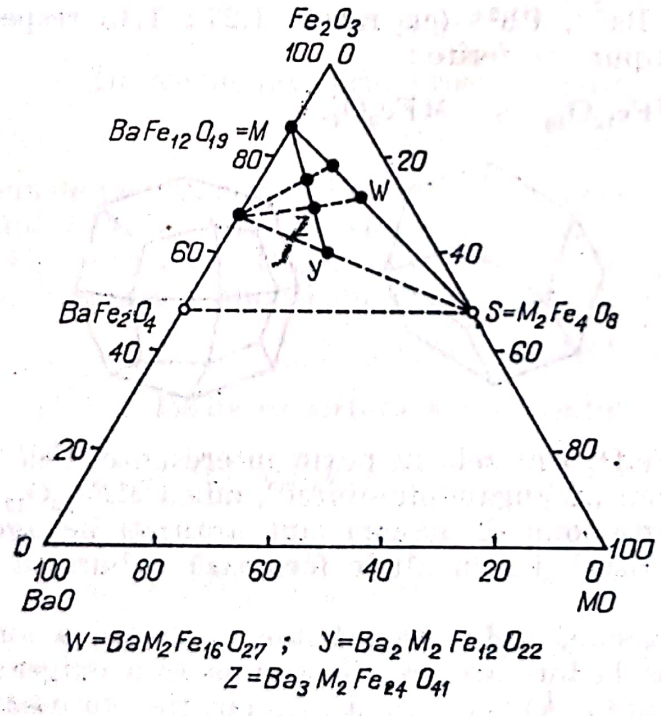



Fig. 24. — Diagrame ternare ale feritelor zise „hexagonale".

spinel. Dar se va forma o soluţie solidă după următorul mecanism: zonele hexagonale conţinînd $Ba^{2+}$ sînt separate de zonele cu structură spinelică, care conţin ionii $M^{2+}$. Se vor forma compuşi cu formulări destul de complexe de tipul M, W, Y, Z, S, care sînt marcate pe diagrama ternară, limitîndu-se în puncte singulare.

În mod frecvent se prepară compuşii de tipul W, $BaM_2Fe_{16}O_{27}$, cu proprietăţi deosebite (v. tabela 17). Sînt posibile şi alte soluţii solide cu compoziţie variabilă, în care poate fi introdus şi ionul tetravalent, $Ti^{4+}$.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

# OBȚINEREA OXIZILOR SIMPLI ȘI DUBLI

## III.1. GENERALITĂȚI

Caracterizarea chimică a unui element o constituie proprietățile corespunzătoare oxidului și hidroxidului de valență caracteristică, adică valența care corespunde numărului grupei din sistemul periodic căreia aparține elementul considerat. De la această apreciere fac excepție F, Br, Cu, Ag, Au, elementele din grupa a VIII-a, mai puțin Ru și Os, unele lantanide (Ce, Pr, Tb) și o bună parte din actinide.

Pentru combinarea oxigenului cu celelalte elemente, caracteristică este căldura de formare, adică căldura dezvoltată sau absorbită la formarea unui mol de substanță din elementele componente.

Căldura de formare sau entalpia de formare se notează $\Delta H_f$. La starea standard, adică la presiune de 1 atm și temperatura de 25°C = 298 K, entalpia de formare se notează $\Delta H^0_{f_{298}}$.

În calculele termochimice, în mod convențional, se admite că entalpiile tuturor elementelor în stare standard sînt egale cu zero.

În tabela 18 sînt date valorile căldurilor de formare și alte constante fizice ale principalilor oxizi metalici.

Pentru căldura de formare a legăturii M—O, la oxizii corespunzători valenței caracteristice s-a constatat următoarea regulă :

Căldurile de formare ale oxizilor formați cu cationi analogi cu învelișuri de 18 electroni sau incomplete sînt mult mai mici decît cele ale oxizilor formați cu cationi de tipul gazului rar, cu aceeași sarcină și raze apropiate (tabela 19).

## III.2. METODE DE PREPARARE ALE OXIZILOR METALICI SIMPLI (UNARI)

Un mare număr de oxizi normali (unari) se formează prin arderea elementelor în aer sau în oxigen. Oxizii inferiori se obțin din oxizii superiori prin reducere cu carbon, CO, hidrogen sau cu metalele corespunzătoare, în condiții anumite. De exemplu :

$$V_2O_5 \xrightarrow[\text{căldură}]{H_2} V_2O_3$$

$$Ga_2O_3 + Ga \xrightarrow[\text{vid}]{500^\circ} Ga_2O$$

$$MnO_2 \xrightarrow{530^\circ} M_2O_3 \xrightarrow{940^\circ} Mn_3O_4 \xrightarrow{> 1000^\circ} MnO$$

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 18*

**Cîteva constante fizice ale oxizilor metalici simpli**

| Nr. ordine | Oxidul | $\Delta H^0_{f298°}$ kcal/mol | Punctul de topire °C | Forma cristalină |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $Li_2O$ | −142,3 | >1700 (1430) | cubică |
| 2 | $Na_2O$ | − 99,5 | 920(1275 sublimă) | pulbere delic-vescentă |
| 3 | $Na_2O_2$ | 119,8 | 460 desc. | pulbere |
| 4 | $K_2O$ | − 86,3 | — | cubică |
| 5 | $Rb_2O$ | − 83,6 | 400 desc. | cubică |
| 6 | $Rb_2O_2$ | — | 600 | cubică |
| 7 | CsO | − 82,7 | 360...400 desc. | — |
| 8 | $Cs_2O_2$ | — | 400 | acicular |
| 9 | $Cu_2O$ | − 38,5 | 1235 | octa. (cub.) |
| 10 | CuO | − 33,0 | 1026 desc. | tetra. (cub.) |
| 11 | $Ag_2O$ | − 6,9 | 300 desc. | cubică |
| 12 | $Ag_2O_2$ | − 5,4 | >100 desc. | cubică |
| 13 | $Au_2O_3$ | + 12,3 | 160 (−O) | pulbere |
| 14 | $Au_2O$ | — | 250 (−O) | pulbere |
| 15 | BeO | −135,0 | 2530±30 | hexagonal |
| 16 | MgO | −143,8 | 2800 | cub. |
| 17 | CaO | −151,7 | 2580 | cub. |
| 18 | SrO | −140,7 | 2430 | cub. |
| 19 | BaO | −133,0 | 1923 | cub. (hex.) |
| 20 | ZnO | − 83,3 | >1800 | pulb. (hex.) |
| 21 | CdO | − 62,4 | 900 desc. | cub. |
| 22 | $B_2O_3$ | — | ~450 | vitros |
| 23 | $B_2O_3$ | — | 2941 | crist. |
| 24 | $\alpha-Al_2O_3$ | −399 | 2015±15 | trigon. |
| 25 | $\alpha-Ga_2O_3$ | −255,5 | 600 (trece în β) | trigon. |
| 26 | $\beta-Ga_2O_3$ | — | 1740 | monocl. |
| 27 | $In_2O_3$ | −222,5 | 850 desc. | amorf (trig.) |
| 28 | $Tl_2O_3$ | — | 717±5 | hexg. (amorf) |
| 29 | $Tl_2O$ | − 43,2 | 1805 (−O) | delicv. |
| 30 | $Sc_2O_3$ | −410 | — | pulbere |
| 31 | $Y_2O_3$ | −425 | 2410 | crist. (pulbere) |
| 32 | $La_2O_3$ | −459 | 2320 | amorf (romb.) |
| 33 | $Ce_2O_3$ | — | 200 (se aprinde) | pulb. |
| 34 | $CeO_2$ | −232,9 | 2600 | cub. |
| 35 | $Pr_2O_3$ | −412,4 | desc. | amorf |
| 36 | $Nd_2O_3$ | −435,1 | — | — |
| 37 | $Sm_2O_3$ | — | 2300±50 | pulbere |
| 38 | $SiO_2$ | −101,7 | 1670 | romb. (tridimit) |
| 39 | $SiO_2$ | — | 1710 | cub.(cristobalit) |
| 40 | $SiO_2$ | — | <1470 | hexg. (cuarț) |
| 41 | $(Si_2O_3)_x$ | — | 1635 | amorf |
| 42 | $GeO_2$ solub. | — | 1115 | hexag. |
| 43 | $GeO_2$insolub. | — | 1086±5 | tetrag. |
| 44 | SnO | − 69,0 | 700−950 desc. | tetrag. |
| 45 | $SnO_2$ | −138,0 | 1127 desc. | tetrag. |
| 46 | PbO | − 32,5 | 888 | tetrag. |
| 47 | $PbO_2$ | − 67,0 | 290 desc. | tetrag. |
| 48 | $Pb_3O_4$ | −172,4 | 500 desc. | crist. (amorf) |
| 49 | $Ti_2O_3$ | −363,0 | 2130 desc. | trigon. |
| 50 | $TiO_2$ (rutil) | −233,0 | 1640 desc. | tetrag. |
| 51 | $ZrO_2$ (badeleită) | −257,4 | 2700 | monocl. |
| 52 | $ThO_2$ | −292,0 | 3050 | cub. |

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 18 (continuare)*

| Nr. ordine | Oxidul | $\Delta H^0_{f298°}$ kcal/mol | Punctul de topire °C | Forma cristalină |
|---|---|---|---|---|
| 53 | $HfO_2$ | −271,0 | 2810 | cub. |
| 54 | $Sb_2O_3$ | — | 1550 (sublimă) | cub. (romb.) |
| 55 | $Sb_2O_4$ | — | 930 (−O) | pulb. |
| 56 | $Bi_2O_3$ | −203,4 | 820 | romb. |
| 57 | $V_2O_3$ | −299 | 1970 | crist. |
| 58 | $V_2O_4$ | − 59,6 | 1967 | crist. |
| 59 | $V_2O_5$ | −437,7 | 690 (1750 desc.) | romb. |
| 60 | $Nb_2O_3$ | — | 1780 | — |
| 61 | $Nb_2O_5$ | −463,1 | 1520 | romb. |
| 62 | $Ta_2O_5$ | −486,0 | 1470 desc. | romb. |
| 63 | $Cr_2O_3$ | −269,7 | 1990 | hexag. |
| 64 | $CrO_3$ | −147,9 | 196 | romb. delicv. |
| 65 | $MoO_2$ | −142,8 | 535 (−O) | tetrag.(monocl.) |
| 66 | $MoO_3$ | −180,4 | 795 | romb. |
| 67 | $WO_2$ | −130,4 | — | cub. |
| 68 | $WO_3$ | −195,5 | 1473 | romb. (pulb.) |
| 69 | $UO_2$ | −269,7 | 2176 | romb. (cub.) |
| 70 | $UO_3$ | −294,9 | desc. | pulb. |
| 71 | $U_3O_8$ | −845,2 | desc. | pulb. |
| 72 | $MnO$ | − 62,3 | 1650 | cub. |
| 73 | $MnO_2$ | −124,6 | 535 (−O) | romb. (pulb.) |
| 74 | $Mn_2O_3$ | — | 1080 (−O) | cub. (tetrag.) |
| 75 | $Mn_3O_4$ | −345 | 1705 | tetrag.(romb.) |
| 76 | $ReO_3$ | − 82,5 | 400 desc. | — |
| 77 | $Re_2O_7$ | −297,5 | ~220 | plăci (pulb.) |
| 78 | $FeO$ | − 66,1 | 1420 | — |
| 79 | $\alpha-Fe_2O_3$ | −197,0 | 1565 | hexag. |
| 80 | $Fe_3O_4$ | −266,8 | 1538 desc. | cub. |
| 81 | $CoO$ | − 57,5 | 1800 desc. | cub. |
| 82 | $Co_3O_4$ | −193,4 | 900 desc | — |
| 83 | $NiO$ | − 58,4 | 1990 | — |
| 84 | $RuO_4$ | — | 25,5(~100 desc.) | romb. |
| 85 | $Rh_2O_3$ | − 68,3 | 1100−1150 desc. | crist. (amorf) |
| 86 | $PdO$ | − 20,4 | 750 desc. | pulb. |
| 87 | $OsO_2$ | — | 650 desc. | romb. |
| 88 | $OsO_4$ | − 93,4 | $\alpha$−39,5 ($\beta$−41) | monocl.(plăci) |
| 89 | $Ir_2O_3$ | — | 400 (−O) | — |
| 90 | $IrO_2$ | − 40,1 | desc. | tetrag. |
| 91 | $PtO$ | — | 550 desc. | — |
| 92 | $PtO_2$ | — | 450 desc. | — |

Cîteva elemente se oxidează la roşu cu vapori de apă, cum sînt:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$$

$$Mg + H_2O \rightleftarrows MgO + H_2$$

Din hidroxizi şi metal sau din nitrit şi metal:

$$2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$$

$$KNO_2 + 3K = 2K_2O + 0{,}5N_2$$

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 19*

**Compararea căldurilor de formare ale unor oxizi metalici**

| Oxidul | $M_2O$ | | MO | | MO | | $M_2O_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ionul | $Na^+$ | $Cu^+$ | $Ca^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Al^{3+}$ | $Ga^{3+}$ | $Fe^{3+}$ |
| Raza ionică Å | 0,95 | 0,96 | 0,99 | 0,97 | 0,65 | 0,72 | 0,51 | 0,62 | 0,64 |
| Învelișul electronic exterior al ionului | 8 | 18 | 8 | 18 | 8 | 16 | 8 | 18 | 13 |
| Căldura de formare a oxidului kcal/mol | 99,5 | 38,5 | 151,7 | 62,4 | 143,8 | 58,4 | 399 | 255,5 | 197 |

Oxizii simpli rezultă și prin descompunerea termică a hidroxizilor, carbonaților, nitraților, oxalaților etc. :

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$2Zn(NO_3)_2 = 2ZnO + 4NO_2 + O_2 \text{ etc.}$$

Oxidul de crom, $Cr_2O_3$, se poate obține și prin reducerea bicromaților alcalini cu sulf sau carbon :

$$Na_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + Na_2SO_4$$

$$K_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$$

După calcinare, sulfatul de sodiu sau carbonatul de potasiu se solvă în apă.

Cei mai mulți hidroxizi se obțin prin precipitarea ionilor metalici, din sărurile lor solubile, cu un hidroxid solubil al unui metal alcalin sau cu hidroxid de amoniu. De exemplu :

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$$

Se pot obține hidroxizi metalici prin precipitare lentă în mediu omogen, adică generarea ionilor $OH^-$ ($NH_4OH$) prin hidroliza unui alt reactiv (uree, hexametilentetramina, acetanilida etc.) adăugat în soluție. Agentul de precipitare se produce lent și omogen în mediul de reacție, evitîndu-se în acest fel suprasaturarea, formîndu-se precipitate cu granule mari, cu suprafață de adsorbție mică ce se pot filtra și spăla ușor.

Uneori rezultă mai întîi un oxid-hidroxid, care prin calcinare trece în oxid :

$$2Pb^{2+} + 4OH^- = Pb_2O(OH)_2 + H_2O$$

$$Pb_2O(OH)_2 = 2PbO + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Alteori rezultă oxidul la încălzirea mai departe a soluției în care se precipită hidroxidul. Astfel $Cu(OH)_2$ se descompune formînd CuO.

Oxidul de cupru se obține și la calcinarea în oxigen a clorurii de cupru (II) solide:

$$CuCl_2 + 1/2O_2 = CuO + Cl_2$$

La precipitarea ionilor metalici cu ioni de $OH^-$ trebuie avute în vedere domeniile de precipitare, adică limitele de pH între care poate avea loc precipitarea hidroxizilor metalici. În tabela 20 sînt date domeniile de precipitare exprimate în valori de pH, pentru cîțiva ioni metalici la concentrații de $10^{-2}$M ... $10^{-5}$ M.

Dacă se depășesc limitele superioare de pH ale domeniului de precipitare, unii hidroxizi încep să se dizolve. De exemplu, $Al(OH)_3$, la concentrație de $10^{-5}$M, se dizolvă complet între pH 6 și 9.

Din tabela 20 se vede că hidroxizii metalelor bivalente sînt mai bazici decît cei ai metalelor trivalente și tetravalente.

Cîteodată este imposibil să se obțină dintr-odată faza oxidului stoechiometric corespunzător. De exemplu, FeO se formează cu deficiență de metal, iar $MnO_2$ cu deficiență de oxigen.

De asemenea, unii oxizi se pot forma în soluții apoase prin acțiunea unor agenți oxidanți cum este acidul azotic. Așa se comportă staniul și germaniul, care sub acțiunea acidului azotic formează $SnO_2 \cdot xH_2O$ și $GeO_2 \cdot xH_2O$.

Oxizii unari de înaltă puritate se pot obține prin piroliza oxalaților metalici respectivi, dacă se pleacă de la componenții puri. Dar mai ales,

*Tabela 20*

**Domeniile de precipitare (limite de pH) ale unor hidroxizi metalici**

| Ionul | Domeniul de pH | Ionul | Domeniul de pH |
|---|---|---|---|
| $Ag^+(Ag_2O)$ | 8,3—11,3 | $Al^{3+}$ | 3,9—4,9 |
| $Mg^{2+}$ | 9,5—11,0 | $Zr^{4+}$ | 2,3—3 |
| $Mn^{2+}$ | 8,6—10,1 | $Fe^{3+}$ | 2,2—3,2 |
| $Cd^{2+}$ | 7,9—9,4 | $Sn^{2+}$ | 1,7—3,4 |
| $Ln^{3+}$ | 6,8—9,5 | $Ce^{4+}$ | 0,8—1,2 |
| $Fe^{2+}$ | 7,4—8,9 | $Th^{4+}$ | 0,5 |
| $Pb^{2+}$ | 7,2—8,7 | $Sn^{4+}$ | 0,5—1 |
| $Co^{2+}$ | 7,2—8,7 | $Ti^{4+}$ | ~0 |
| $Zn^{2+}$ | 6,5—8,1 | $Nb^{5+}$ | <0 |
| $Cr^{3+}$ | 4,6—5,6 | $Ta^{5+}$ | <0 |

oxizii puri se pot obține prin descompunerea termică a alcoolaților pulverizați.

Alcoolații sau alcoxizii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și ai aluminiului se obțin prin dizolvarea metalelor în alcooli anhidri. Alcoxizii de aluminiu conțin legături Al—O covalente și deci ei pot fi distilați în vid și în acest fel purificați. Apa îi hidrolizează ireversibil cu formare de $Al(OH)_3$ și alcool.

Scanned with OKEN Scanner

Obţinerea alcoxizilor nu este totdeauna aşa de simplă. De exemplu amyloxidul de titan se realizează în modul următor

$$TiCl_4 + 4C_3H_7OH + 4NH_3 \xrightarrow[5^\circ]{C_6H_6} Ti(OC_3H_7)_4 + 4NH_4Cl$$

alcool izopropilic

$$Ti(OC_3H_7)_4 + 4C_5H_{11}OH \xrightarrow[24\ ore]{reflux} Ti(OC_5H_{11})_4 + 4C_3H_7OH$$

alcool amylic — titanamyloxid

## III.3. OBŢINEREA OXIZILOR DUBLI

Metodele de preparare a oxizilor dubli (micşti) sînt foarte diferite, dar cele folosite în mod curent sînt calcinarea amestecurilor de oxizi sau piroliza coprecipitatelor de hidroxizi, de carbonaţi sau a unor săruri organice.

În oricare din aceste procedee au loc reacţii în fază solidă, de aceea vom descrie mai întîi principiile acestor feluri de reacţii, care au loc între *pulberi sau cristale.*

III.3.1. *Principiile reacţiilor în fază solidă.* Pentru a înţelege desfăşurarea acestor feluri de reacţii, organizarea unui cristal nu trebuie privită ca o reţea fixă în nodurile căreia se află atomi, ioni sau grupe de ioni bine fixaţi, care nu au decît mici mişcări de oscilaţie în jurul poziţiilor lor de echilibru, fără a provoca vreo perturbare în ordinea internă a cristalului.

Experimental şi teoretic s-a demonstrat existenţa unei dezordini de natură dinamică în reţeaua cristalină, care permite particulelor să se deplaseze în interiorul reţelei sau să iasă în afara ei.

Dezordinile în reţea permit migrările de particule (atomi, ioni) prin cristal de la şi spre locul unde se petrece reacţia, adică *difuzia* şi, implicit, reacţia chimică, care nu poate avea loc decît numai atunci cînd partenerii vin în contact.

Difuzia şi mobilitatea ionică sînt posibile numai cînd în reţea există spaţii libere (lacune), cînd locurile din reţea ale anionilor sau cationilor nu sînt complet ocupate sau cînd între locurile normale din reţea există cationi sau anioni răzleţi.

Cîteva din aceste dezordini de reţea au fost descrise în legătură cu combinaţiile nestoechiometrice (v. p. 30) cum sînt defectele Schottky, Frenkel şi altele (fig. 8 *a*, *b*, *c*).

În noţiunea largă a reacţiilor în stare solidă sînt cuprinse toate reacţiile în care au loc schimburi cu participarea a cel puţin unei faze solide.

În această categorie se includ următoarele tipuri de reacţii :

| *Tipuri de reacţii* | *Exemple* |
|---|---|
| 1. A(s) + B(s) = C(s) | $La_2O_3 + Ga_2O_3 = 2LaGaO_3$ |
| 2. A(l) + B(s) = C(s) | $Bi_2O_3$(topit) + $2TiO_2 = Bi_2Ti_2O_7$ |
| 3. A(g) + B(s) = C(s) | $CO_2 + ZnO = ZnCO_3$ |
| 4. A(s) + B(s) = C(s) + D(s) | $Cr_2O_3 + 3BaO_2 = 2BaCrO_4 + BaO$ |

5. $A(s) + B(s) = C(s) + D(g)$ $\quad CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$

6. $A(g) + B(s) = C(s) + D(g)$ $\quad {}^1/_2O_2 + CuCl_2 = CuO + Cl_2$

7. $A(s) = C(s) + D(g)$ $\quad CaCO_3 = CaO + CO_2$

unde s = solid, l = lichid și g = gaz.

Aici ne interesează în special reacțiile de tipul 1 și 2.

Studii sistematice asupra reacțiilor în stare solidă au fost întreprinse de un mare număr de cercetători și întrunite în cîteva cărți monografice, cum sînt cele ale lui J. A. Hedvall [39, 40], G. Tammann [41], K. Hauffe [42], J. R. Portington [43], W. Jander [44] ș.a., sau în lucrările lui A. M. Ghinstling și colaboratorii [45, 46, 47], D. Cismaru [48] etc.

Din aceste lucrări rezultă că substanțele solide cristaline au o reactivitate mărită în anumite condiții în care ele suferă unele transformări de fază, devenind amorfe sau intră în stare de topire.

Reacțiile chimice în fază solidă nu diferă esențial de cele ce se petrec în fază lichidă (soluție) sau gazoasă, fiind necesar contactul între particulele reactante, depinzînd de migrarea sau difuzarea reciprocă a lor.

În stare solidă procesul de difuziune este foarte lent. Chiar dacă reacția chimică însăși are loc foarte rapid, propagarea reacției însă depinde de viteza de difuziune a partenerilor reacției prin produsul rezultat (Tammann, Hedvall ș.a. [39, 40, 41]).

În prima etapă reactanții se află în contact direct și reacția decurge fără implicațiile fenomenului de difuziune.

În etapa imediat următoare, partenerii reacției sînt separați prin produsul de reacție și pentru desfășurarea în continuare a procesului este absolut necesară difuzia a cel puțin unuia dintre reactanți prin stratul separant (produsul nou format).

În ultima etapă, viteza reacției scade foarte mult, procesul tinzînd să stagneze.

Putem reprezenta schematic mecanismul de formare a unui oxid dublu, al spinelului de exemplu [39, 40] ca în figura 25.

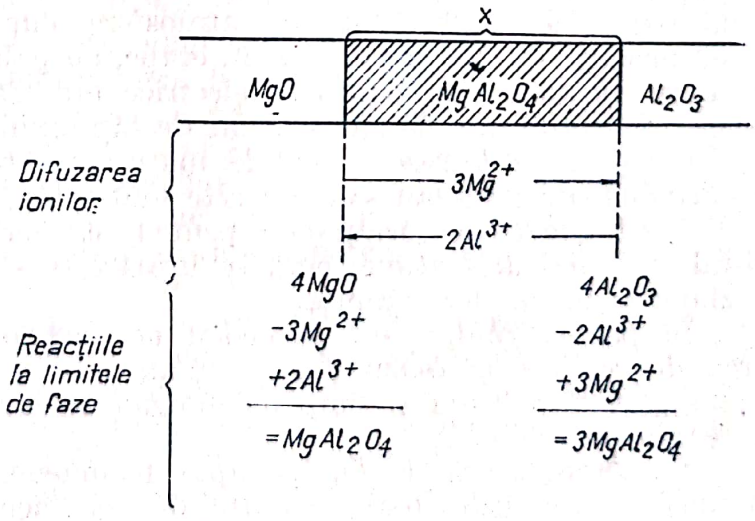



Fig. 25. — Schema de formare a oxidului dublu: $MgAl_2O_4$.

Ambii ioni, $Mg^{2+}$ și $Al^{3+}$, difuzează în sens contrar prin grosimea stratului de difuzie $x$ (produsul nou format) cu viteze de migrare dife-

rite. Coeficientul de difuziune $K$ crește odată cu temperatura, dar creșterea izotermă a stratului $x$ este invers proporțională cu grosimea stratului. De aici rezultă relația (Tammann):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{x}$$

În mersul reacției în stare solidă au influență și transformările fazelor cristaline, cum ar fi transformările polimorfe la cuarț sau la $TiO_2$ și altele. În timpul transformărilor, rețeaua cristalină se afinează și au loc rearanjări interne, în timp ce particulele reactante pot să difuzeze mai ușor. În condiții de reacție determinate pot să apară faze lichide sau gazoase, mai ușor difuzabile, ușurînd astfel reacția.

A. M. Ghinstling [44, 45, 46] și colaboratorii au demonstrat că viteza reacțiilor în medii solide nu poate fi exprimată printr-o singură ecuație, ci prin ecuații diferite și proprii fiecărei etape cinetice parcurse. Asupra cineticii reacțiilor în stare solidă vom reveni mai departe (v. p. 91).

Ne vom opri în continuare asupra procedeelor de obținere ale oxizilor dubli.

III.3.2. *Obținerea oxizilor dubli prin calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi unari.* O metodă folosită mai ales de fizicieni și tehnicieni este calcinarea pînă la sinterizare, sau pînă la topire, a amestecurilor de oxizi unari, de oxizi și carbonați, de carbonați, de oxizi și alte săruri, după rezultatul urmărit.

Calcinarea se face după caz, în oxigen curat, în aer, în gaze reducătoare, în gaze inerte sau în vid.

De obicei, cei doi oxizi metalici se amestecă mecanic cu un liant (de ex. dextrină) sau fără liant, se usucă dacă este cazul și se pastilează la presiuni de multe kgf/cm$^2$. Apoi se calcinează la temperaturi peste 1000°, în tub închis sau nu, la presiune înaltă sau la presiune normală.

Se pleacă de la amestecuri stoechiometrice sau în alte rapoarte determinate. Viteza de încălzire și răcire, durata încălzirii la temperatură înaltă (timp de coacere), natura atmosferei cuptorului etc., depind de scopul urmărit. Se fac încălziri și în etape, cu paliere de încălzire la temperatură constantă, în cuptoare electrice etc. Durata încălzirii variază în timp de multe ore, de zile și chiar de săptămîni.

Recipientele de reacție sînt de obicei creuzete sau tuburi de platină, de corindon, de porțelan sau din alte materiale.

Acest procedeu corespunde pentru obținerea oxizilor binari bine cristalizați, mai ales atunci cînd se urmărește studiul stucturii lor, dar prezintă și unele dezavantaje.

În primul rînd, acest procedeu necesită o granulație foarte fină (greu de realizat la oxizii duri), un amestec mecanic cît mai perfect, o temperatură ridicată și timp îndelungat de calcinare, pentru a ajunge la reacții complete.

La temperatura de difuzie apar fenomene complexe, formîndu-se compuși cu compoziții foarte variate, de aceea aceste fenomene secundare și modul de pregătire a probelor, tratamentul termic etc., fac uneori ca rezultatele cercetărilor pe același sistem de oxizi să difere foarte mult de la autor la autor sau chiar la același autor.

Scanned with OKEN Scanner

În alte condiții, dacă se amestecă un peroxid cu un oxid metalic, se pot realiza reacții complete la temperaturi mult mai joase. De exemplu, dacă se încălzește în atmosferă de azot un amestec (1 : 1) de peroxid de bariu și oxid de cupru (I), reacția

$$BaO_2 + Cu_2O = BaO + CuO$$

are loc începînd de la 260° cu dezvoltare mare de căldură, terminîndu-se într-un timp foarte scurt, de circa un minut (Hauffe). În aceste condiții oxidarea $Cu_2O$ se petrece mai repede decît în atmosferă de oxigen, dar prezența CuO format, îmbrăcînd granula de $Cu_2O$, micșorează viteza de reacție.

Alte reacții asemănătoare, tot în fază solidă, cum sînt

$$MnO + 2BaO_2 = BaMnO_4 + BaO$$

sau

$$Cr_2O_3 + 3BaO_2 = BaCr_2O_7 + 2BaO$$

au loc cu viteză măsurabilă, începînd puțin sub 400° și atingînd valoarea limită la 500°, datorată acțiunii de împiedicare a produsului de reacție.

În timpul tratamentului termic (calcinare) pot avea loc transformări dintr-o rețea cristalină înaltă. De exemplu, sistemul $2NiO + SiO_2$, între temperaturile de 650° și 1500°, poate trece din structura *olivină*, $(Mg, Fe)_2SiO_4$, rombică, mai afînată, în structura mai densă de *spinel* ($Ni_2SiO_4$), la presiune de 20—50 kilobari (Ringwood [49]).

Aceste feluri de transformări pot avea loc și în cazul aplicării altor procedee de obținere a oxizilor dubli, la temperaturi ridicate formîndu-se alte rețele cristaline decît cele de la temperaturi joase.

III.3.3. *Piroliza coprecipitatelor de hidroxizi, carbonați, oxalați etc.* O altă metodă, utilizată pentru prepararea oxizilor dubli, este piroliza produselor rezultate prin coprecipitare sub formă de hidroxizi, carbonați bazici sau nu, coprecipitare sub formă de oxalați sau alte săruri organice insolubile, din soluții ce conțin ionii metalici respectivi.

Ca reactivi precipitanți pot fi folosiți amoniacul, carbonatul de amoniu, acidul oxalic sau oxalatul de amoniu, care dau produși volatili prin descompunere termică. În același scop se poate aplica o coprecipitare lentă în mediu omogen, utilizînd reactivi ca ureea, hexametilentetramina ș.a., care prin hidroliză formează treptat și în toată masa soluției, $NH_4OH$. Pentru a evita impurificarea coprecipitatelor nu se vor folosi hidroxizi sau carbonați alcalini etc.

Deși metoda coprecipitării nu este absolut generală, totuși dacă se variază unele condiții operatorii, cum ar fi precipitarea cu baze diferite sau schimbînd mediul apos în mediu alcoolic sau alt dizolvant organic, combinînd coprecipitarea cu procese redox etc., se pot obține foarte mulți și variați oxizi dubli sau soluții solide de compoziție cunoscută. Unii din oxizii dubli probabil că nu se pot obține decît pe această cale, în orice caz condiția este ca reacția de coprecipitare să fie cantitativă.

Cu toate că această metodă prezintă unele avantaje evidente, totuși și ea cere unele condiții speciale pentru a obține un amestec omogen în timpul coprecipitării, în afară de puritatea substanțelor de plecare.

Scanned with OKEN Scanner

Într-adevăr, prin acest procedeu se realizează un amestec mult mai intim de particule fine, dacă precipitarea componenților independenți are loc la același pH sau la un pH apropiat cu 1—2 unități. De exemplu, $Ti^{4+}$ și $Zr^{4+}$ coprecipită cantitativ la pH = 2—3, ambii ioni avînd același domeniu de pH = 0... 2 de precipitare. În alte cazuri poate avea loc o precipitare succesivă a componenților, cu cît pH-ul de precipitare a hidroxizilor (carbonaților) respectiv este mai depărtat. De exemplu, ionii de $Ti^{4+}$ precipită cu $OH^-$ la pH = 0...2, dar pH-ul de precipitare a $Mn(OH)_2$ este la 8,6—10,1 și chiar dacă are loc o mică antrenare, precipitarea cantitativă a amestecului celor doi ioni nu se va putea realiza decît la pH > 10. În afară de aceasta, pH-ul de precipitare a hidroxizilor metalici depinde și de concentrația soluțiilor în ionii respectivi (tabela 20).

De asemenea trebuie să se țină seama și de solubilitatea hidroxizilor, deci de concentrația soluțiilor de plecare, ca și de faptul că gelurile de hidroxizi sau carbonații bazici coprecipitați se spală foarte greu, adsorbind impurități în cantități necontrolabile.

Trebuie observat, pe lîngă domeniul de pH pentru precipitare, și fenomenul de dizolvare a unor coprecipitate formate prin reacționarea lor cu excesul de reactiv. Se știe că ionii $Cr^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ag^+$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, se solvă în prezența sărurilor de amoniu cu amoniac în exces, formînd complecși amoniacali solubili: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ etc.

Din acest motiv, pentru o coprecipitare cantitativă trebuie apelat la anumite condiții de lucru, pentru a obține rezultatul dorit, în special o coprecipitare cantitativă. De exemplu, în studiile noastre asupra oxizilor dubli (Const. Gh. Macarovici și colaboratorii) s-au întîmpinat astfel de dificultăți, pe care am izbutit să le înlăturăm.

Astfel, pentru obținerea oxizilor dubli în sistemul $NiO—TiO_2—(SiO_2)$ [58, 61, 67, 75], deoarece $Ni^{2+}$ formează complecși solubili în soluții amoniacale, coprecipitarea cantitativă s-a realizat folosind ca reactiv pentru ionii de nichel o soluție alcoolic-apoasă de 1% dimetilglioximă în mediu amoniacal.

La studiul sistemelor $CoO—TiO_2$ [50, 51, 65, 70—73] și $Cr_2O_3—ZrO_2$ [66, 77] s-a obținut coprecipitarea cantitativă prin adăugarea dintr-odată a cantității necesare de amoniac, fără a depăși pH = 7. Altfel are loc o precipitare succesivă a celor doi hidroxizi (oxizi-acvați) și produsul final nu este de compoziție omogenă, cu toată agitarea aplicată.

Avantajul deosebit este faptul, că prin descompunere la calcinare a coprecipitatelor de hidroxizi, hidroxizi și carbonați sau numai de carbonați etc. se realizează mai întîi un amestec intim de oxizi în stare amorfă, cu dispersare mare și omogenă, care prin ridicarea temperaturii reacționează în continuare mai ușor. Oxizii dubli sau soluțiile solide se formează în stare amorfă la o temperatură mai joasă decît temperatura de cristalizare. În această stare dificultățile difuziunii în fază solidă se reduc la minimum.

Prin urmare metoda coprecipitării în comparație cu metoda precedentă a calcinării amestecului de oxizi metalici realizați separat, prezintă avantajul creșterii vizibile a vitezei de reacție, datorită reactivității oxizilor rezultați în stare amorfă într-un amestec omogen perfect și foarte

Scanned with OKEN Scanner

fin dispersat. Temperaturile de calcinare și timpul de lucru sînt mult mai reduse decît atunci cînd se pleacă de la oxizii simpli preparați separat.

Eficacitatea metodei poate fi ilustrată prin cazul preparării $ZrTiO_4$ [78, 79] sau al obținerii $2Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ [55—57, 63, 64, 76].

În primul caz, dacă se pleacă de la un amestec echimolar de $ZrO_2$ topit și $TiO_2$ (rutil), foarte fin pulverizați — diametrul particulelor $< 1000$ Å — reacția între fazele solide este extrem de lentă. Chiar după o încălzire timp de 100 de ore, la temperatura constantă de 1300°, reacția nu atinge decît 50%. Din contra, dacă se amestecă soluții apoase echimolare de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ și $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ și se coprecipită cu amoniac, la încălzire reacția este foarte rapidă între oxizii hidratați formați. Precipitatul obținut astfel se filtrează, se spală, se usucă și se supune tratamentului termic. După *un minut* de încălzire la 700°, reacția dintre cei doi oxizi este totală.

Tot J. Stöcker și R. Collongues [78] au arătat că produsul intermediar metastabil $ZrO_2 \cdot SnO_2$, care nu se poate obține plecînd de la oxizii respectivi, a fost preparat în stare amorfă prin coprecipitare cu amoniac a oxizilor hidratați din amestecul soluțiilor apoase de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ și $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Alt exemplu care ilustrează avantajele coprecipitării hidroxizilor sau hidroxizilor + carbonați (bazici) a fost demonstrat de Const. Gh. Macarovici și Gh. Morar prin studiul cinetic comparativ al formării oxizilor dubli în sistemul $Bi_2O_3—TiO_2$. Oxidul dublu $Bi_4Ti_3O_{12}$ se poate obține prin calcinarea amestecului de oxizi la temperaturi peste 800°, dar se formează la o temperatură de numai 400—500°, plecînd de la coprecipitatul hidroxizilor respectivi. De observat este că coprecipitarea hidroxizilor în sistemul $Bi^{3+}—Ti^{4+}$ s-a realizat în absența ionilor de $Cl^-$, deoarece precipită $Bi(OH)_2Cl$ înainte de precipitarea $TiO_2 \cdot xH_2O$ în care se înglobează și nu se mai obține un coprecipitat omogen. Acest studiu cinetic comparativ este redat în rezumat în cap. 4, p. 92.

Desigur metoda coprecipitării nu se poate aplica decît în cazul ionilor metalici care dau hidroxizi sau carbonați practic insolubili. Aceeași observație este valabilă și în cazul coprecipitării oxalaților sau a altor combinații cu anion organic (formiați, acetați etc.).

La prepararea oxizilor dubli din amestecul de oxizi sau din coprecipitatele de hidroxizi, carbonați etc., uneori se constată că la reacțiile în fază solidă într-un sistem de oxizi, de exemplu $CoO—TiO_2$, se formează mai întîi unul din oxizii dubli posibili, cum ar fi $CoTiO_3$, produsul final fiind diferit, în funcție de raportul dintre oxizii ($TiO_2$/CoO) puși în reacție [80—82]. În zona de reacție se pot găsi mai mulți oxizi dubli. De exemplu, în sistemul menționat au fost identificați [83] următorii oxizi: $CoO—2CoO \cdot TiO_2—CoO \cdot TiO_2—CoO \cdot 2TiO_2—TiO_2$.

În alte cazuri, oricare ar fi raportul dintre oxizi sau hidroxizii coprecipitați, se formează un singur compus chimic definit [81], în echilibru cu oxidul care se află în exces. Acest fapt l-am constatat și noi [68, 69], de exemplu în cazul pirolizei coprecipitatului de hidroxizi în sistemul $In(OH)_3—TiO_2 \cdot xH_2O$, cînd se formează numai compusul $In_2TiO_5$ cu $In_2O_3$ sau $TiO_2$ în exces. La amestecul în raportul stoechiometric a oxizilor respectivi se obține numai oxidul dublu, $In_2TiO_5(In_2O_3 \cdot TiO_2)$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin procedeul coprecipitării se pot obține oxizi dubli de compoziție variată într-o serie largă și bine definită, dacă se aplică metoda amestecurilor continue (P. Job) în sistemul celor doi ioni considerați. Se pot prepara oxizi dubli de compoziție stoechiometrică sau în oricare alte rapoarte (soluții solide).

III.3.4. *Obținerea oxizilor dubli prin piroliza unor oxalato-complecși metalici.* Pentru a evita inconvenientele procedeelor menționate în paragrafele precedente, J. Pâris și R. Pâris [79] au făcut apel la piroliza unor complecși metalorganici convenabil aleși pentru a obține direct și la temperaturi joase oxizii metalici doriți.

Acești autori au plecat de la complecșii metalici trioxalici de tipul

$$A^{I}_{3}[M^{III}(C_2O_4)_3]$$

în care $A^{I} = H^+, NH_4^+, Na^+, Li^+$ etc. și $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$ etc. Atît $A^{I}$ cît și $M^{III}$ pot fi înlocuiți cu alți ioni metalici și astfel J. Pâris și R. Pâris au preparat o serie de complecși noi de următoarele tipuri:

a. $(NH_4)_{3-x}A_x[M(C_2O_3)_3]$ unde $0 < x < 3$

b. $H_4Mg[M(C_2O_3)_3]_2$

c. $(NH_4)_3[M'_yM''_z(C_2O_4)_3]$ $\quad 0 < y < 1$

d. $H_4Mg[M'_yM''_z(C_2O_4)_3]_2$ $\quad 0 < z < 1$

Aceste tipuri de complecși au fost obținuți prin sincristalizarea tioxalaților metalici, cunoscuți deja, în proporții potrivite.

Prin piroliza acestor complecși la circa 500° se obțin oxizii dubli corespunzători: a. $AMO_2$; b. $MgM_2O_4$ sau soluțiile solide: c. $(M'_xM''_y)O_3$ și d. $Mg(M'_xM''_y)_2O_4$.

Oxizii dubli sau soluțiile solide rezultate sînt foarte fin cristalizate sau chiar amorfe. Prin încălzire la temperatură mai ridicată pe o durată potrivită, cristalele se organizează și se măresc.

Avantajele acestui procedeu sînt arătate de autori prin compararea modului de obținere a cromitului de magneziu, $MgCr_2O_4$. Astfel, dacă se pleacă de la amestecul oxizilor MgO și $Cr_2O_3$ este necesară calcinarea timp de 20 de ore la 1100°. Dar dacă se supune pirolizei, în aer, complexul $H_4Mg[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot 12H_2O$, se obține cromitul la 500°, identificat prin difracția razelor X. Între 500 și 700° cristalele cromitului se măresc continuu.

Tot așa, prin piroliza în aer a diferiților complecși de tipul

$$(NH_4)_3[Fe_xCr_y(C_2O_4)_3]$$

unde $0 < x(y) < 1$, iar $x + y = 1$, se obțin o serie de soluții solide $xFe_2O_3 - yCr_2O_3$, care se formează începînd de la 500°.

Un exemplu și mai ilustrativ pentru avantajele pe care le prezintă piroliza unor combinații complexe pentru obținerea oxizilor dubli sau a soluțiilor solide, este posibilitatea de *stabilizare* peste 900° a $Co_3O_4$ dizolvat

în masa unui oxid dublu, știut fiind că $Co_3O_4$ se descompune între 800—900°, dînd CoO. Aceasta se poate realiza prin piroliza în aer a complecșilor de tipul următor :

$$\left.\begin{array}{l}(NH_4)_3[Co_xCr_y(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\\(NH_4)_3[Co_xAl_y(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O\end{array}\right\}\quad \begin{array}{l}x+y=1\\y/x<2\end{array}$$

care, începînd de la 700°, formează soluțiile solide ale oxizilor dubli

$$Co_3O_4-CoCr_2O_4 \text{ și } Co_3O_4-CoAl_2O_4$$

stabile și la 1000°. În acest mod pot fi stabilizate cantități destul de mari de $Co_3O_4$, care nu pot fi obținute pe altă cale. De exemplu :

| Solubilitatea $Co_3O_4$ în % molare : | 58 | 39,5 | 27,9 |
|---|---|---|---|
| în oxizii micști : | $CoAl_2O_4$, | $CoCr_2O_4$, | $CoFe_2O_4$ |

După cum se vede, aluminatul de cobalt „stabilizează" o cantitate apreciabilă de $Co_3O_4$. Acest fapt s-ar explica prin structura aproape identică a rețelelor cristaline ale fazelor $Co_3O_4$ și $CoAl_2O_4$, ceea ce contribuie la întărirea rețelei soluției solide respective [79].

În cercetările noastre asupra oxizilor dubli am obținut [56, 76] unii complecși cu acid oxalic și acid tartric de tipul $A_x^n[M_y^m(C_2O_4)_z]$, la fel cu aceia utilizați de J. Pâris și R. Pâris. Astfel putem cita :

| | | |
|---|---|---|
| 1. | $Bi_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]_3\cdot 3H_2O$ [56, 76] | $Bi_2O_3\cdot 3TiO_2$ |
| 2. | $(BiO)_2[Ti(OH)_2(C_4O_6H_4)_2]\cdot 3H_2O$ [56, 76] | $Bi_2O_3\cdot TiO_2$ |
| 3. | $(BiO)_2[\{(Ti(OH)_2\}_2\cdot(C_4O_6H_2)_3]$ [56, 76] | $Bi_2O_3\cdot 2TiO_2$ |
| 4. | $Bi_2[\{Ti(OH)_2\}_3\cdot(C_4O_6H_2)_3]\cdot H_2O$ [56, 76] | $Bi_2O_3\cdot 3TiO_2$ |
| 5. | $La[Co(C_2O_4)_3]\cdot 8H_2O$ [84] | $La_2O_3\cdot 2CoO$ |
| 6. | $La[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 8H_2O$ [84] | $La_2O_3\cdot Cr_2O_3$ |
| 7. | $Ce[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 8H_2O$ [84] | $Ce_2O_3\cdot Cr_2O_3$ |
| 8. | $In_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]_3\cdot 3H_2O$ [68, 69] | $In_2TiO_5 + 2TiO_2$ |
| 9. | $CeO[ZrO(C_6H_5-CHOH-CO_2)_2]$ [84] | $Ce_2O_3\cdot 2ZrO_2$ |
| 10. | $La_2[ZrO(C_6H_5-CHOH-CO_2)_2]_3$ [84] | $La_2O_3\cdot 3ZrO_2$ |

Pentru complecșii 7 și 9 ar putea să corespundă și oxizii $2CeO_2\cdot Cr_2O_3$, respectiv $CeO_2\cdot ZrO_2$.

Acești complecși, obținuți prima dată de noi, au fost studiați separat și apoi transformați prin piroliză în oxizii dubli corespunzători.

III.3.5. *Oxizi dubli rezultați prin piroliza unor complecși micști.* Const. Gh. Macarovici și colaboratorii [50—72] au mers pe o cale asemănătoare, totuși puțin diferită, pentru prepararea oxizilor dubli. Ei au

folosit descompunerea termică a unor combinații complexe mixte, adică cu anion complex și cation complex. Lucrînd în acest sens, au sintetizat mai întîi o serie de complecși micști noi, cum sînt oxalato-titanați, oxalato-zirconați, oxalato-germanați, tartrato-titanați, zaharato-germanați și mandelato-zirconați cu amminocomplecși de Co(III), Cr(III) etc., de la care se pot obține oxizii dubli corespunzători :

| | | |
|---|---|---|
| 1. | $\left[Co(NH_3)_6\right][Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]$ [50, 51]<br>$[Ti(OH)Cl(C_2O_4)_2]_2$ | $2CoO \cdot 3TiO_2$ |
| 2. | $[Co(NH_3)_5H_2O]_2\left[Ti(OH)Cl(C_2O_4)_2\right]_4$ [50, 51]<br>$[CoCl(NH_3)_5]$ | $3CoO \cdot 4TiO_2$ |
| 3. | $[CrCl(NH_3)_5][Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]$ [52—54, 74] | $Cr_2O_3 \cdot 2TiO_2$ |
| 4. | $[Cr\ en_3]_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2]_3$ [52—54, 74] | $Cr_2O_3 \cdot 3TiO_2$ |
| 5. | $[Co(NO_3)(NH_3)_5]_2[Zr(C_2O_4)_4]$ [62] | $2CoO \cdot ZrO_2$ |
| 6. | $[Co(CO_3)(NH_3)_4]_4[Zr(C_2O_4)_4]$ [62] | $4CoO \cdot ZrO_2$ |
| 7. | $[Co(NH_3)_6]_4[Zr(C_2O_4)_4]_3$ [62] | $4CoO \cdot 3ZrO_2$ |
| 8. | $[CrCl(NH_3)_5]_2[Zr(C_2O_4)_4] \cdot xH_2O$ [66, 67] | $Cr_2O_3 \cdot ZrO_2$ |
| 9. | $[Cr\ en_3]_4[Zr(C_2O_4)_4]_3 \cdot xH_2O$ [66, 67] | $2Cr_2O_3 \cdot 3ZrO_2$ |
| 10. | $[LaBzd_2]_4[Zr(C_2O_4)_4]_3$ [84] | $2La_2O_3 \cdot 3ZrO_2$ |
| 11. | $\left[Co(NH_3)_6\right]Cl$<br>$[Ge(C_2O_4)_3]$ [51, 72] | $CoO \cdot GeO_2$ |
| 12. | $[CoPy_4][Ge(C_2O_4)_3]$ [51, 72] | $CoO \cdot GeO_2$ |
| 13. | $[Co\ en_3]_2[Ge(C_2O_4)_3]_3$ [51, 72] | $2CoO \cdot 3GeO_2$ |
| 14. | $[Co(NH_3)_6]_4[Ge(C_6O_8H_6)_2]_3$ [51, 72] | $4CoO \cdot 3GeO_2$ |
| 15. | $[CoPy_4][ZrO(C_6H_5—CHOH—CO_2)_2]$ [62] | $CoO \cdot ZrO_2$ |
| 16. | $[In(OH)_2]_2[O_2TiO(OH)_2] \cdot 2H_2O$ [68, 69] | $In_2O_3 \cdot TiO_2$ |

Ultima metodă, deși nu are un caracter general, fiind limitată la acele sisteme pentru care se pot obține combinații complexe mixte stabile în stare solidă, totuși ea prezintă o serie de avantaje față de celelalte procedee. De exemplu :

— Pe această cale se pot obține oxizi dubli de compoziție stoechiometrică bine definită, rezultînd, după combinațiile complexe de plecare, și tipuri de oxizi dubli noi, care nu s-au obținut prin alte procedee.

— Temperaturile de formare ale oxizilor dubli corespunzători combinațiilor complexe mixte sînt mult mai coborîte decît temperaturile necesare sinterizării sau topirii unor amestecuri mecanice de oxizi simpli (pulberi cristaline). În unele cazuri temperatura poate fi mai coborîtă chiar decît pentru coprecipitatele corespunzătoare de hidroxizi.

Scanned with OKEN Scanner

— În majoritatea lor complecșii micști sînt cristalini, insolubili în apă sau alcool, ușor de spălat și deci puritatea lor este mult mai mare.

— În urma descompunerii termice (la 200—300°) a combinațiilor complexe se formează un amestec molecular foarte omogen de oxizi metalici amorfi într-o stare de reactivitate ridicată.

— În majoritatea cazurilor, descompunerea complexului mixt este concomitentă sau urmată imediat de formarea oxidului dublu respectiv. La 300—500° poate avea loc chiar cristalizarea produsului final.

Unii autori (M. Gorter [79]) consideră că și în cazul în care omogenitatea a fost perfectă în produsul inițial, nu este exclus ca îndată ce s-a format local o fază nouă, să aibă loc și un proces de difuzie între faze, cu viteze diferite pentru diferiți ioni și astfel să se distrugă omogenitatea. Procesul de difuzie ar putea să aibă loc chiar în timpul procesului de descompunere a complexului.

Menționăm încă o dată, faptul că în cazul complecșilor omogenitatea și dispersia produselor rezultate prin piroliză este moleculară, iar reacția de formare a oxidului mixt respectiv fiind exotermă, odată începută se continuă în întreaga masă pînă la terminarea reacției, fără distrugerea omogenității. Omogenitatea fină, moleculară ca amestec, elimină în bună parte fenomenul de difuzie. Reacția de formare a oxidului dublu este practic totală la temperaturi relativ joase, rezultînd produse de puritate înaltă, necesitînd un timp redus de încălzire.

— Prin acest procedeu rezultă produși cu granulație fină, suprafață specifică și porozitate mare, dacă calcinarea se menține la temperaturi joase. Proprietățile acestea sînt valoroase pentru procesele de cataliză heterogenă.

În cercetările proprii s-a urmărit să se obțină în primul rînd oxizi dubli cu compoziție stoechiometrică bine determinată, ceea ce se poate realiza mai sigur și mai ușor plecînd de la complecși micști decît de la combinații organice de diferite tipuri. Cu toate acestea, nu s-a neglijat nici metoda coprecipitării hidroxizilor sau carbonaților și nici cea a amestecurilor de oxizi, atunci cînd a fost necesar ca, prin comparație, să se scoată în evidență avantajele sau dezavantajele metodelor utilizate pentru obținerea acestor feluri de compuși cu aplicații atît de importante în multe domenii practice.

S-a urmărit și se va urmări în continuare obținerea oxizilor dubli cu stoechiometrie bine determinată, pentru că plecînd de la aceștia se pot studia variațiile proprietăților și modul de influențare a lor prin adaosuri — diluare sau dopare — cu alți componenți, formînd sisteme ternare sau polinare. Astfel se vor putea deduce eventual anumite regularități care vor permite dirijarea sintezelor spre obținerea unor produși cu proprietăți previzibile și dorite pentru anumite scopuri practice.

Totodată s-au obținut și se vor putea obține multe combinații complexe mixte noi, care sînt studiate separat și în prealabil, aducînd noi și variate contribuții la domeniul vast al acestui fel de combinații, ele însăși putînd avea diferite aplicații practice.

Plecînd de la complecși micști s-au obținut oxizi dubli cu compoziție și structură încă nestudiate, întregind și dezvoltînd astfel seriile oxizilor dubli cunoscuți pînă în prezent.

Scanned with OKEN Scanner

## III.4. ALTE PROCEDEE DE PREPARARE A OXIZILOR DUBLI

Oxizii dubli se pot obține prin numeroase alte procedee sau variante mai puțin utilizate în acest scop. De exemplu :

— Sinterizarea amestecului de oxizi, metale și carbonați alcalini [85], cum ar fi amestecul $TiO_2 + Co + Na_2CO_3$, dau oxizi dubli corespunzători.

— Pentru omogenizarea și amestecarea intimă a oxizilor sau oxizilor și carbonaților (colorați), se freacă în mojar în stare umedă pînă la culoare unitară , se usucă și se calcinează, cum ar fi amestec de $TiO_2 \cdot xH_2O$ și $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, sau $Co(NO_3)_2 + TiO_2 \cdot xH_2O + (NH_4)_2CO_3$ etc.

— Amestecuri de săruri topite în NaCl sau $BaCl_2$ etc. și răcire lentă [86], dau oxizi dubli :

$$BiCl_3 + Na_2WO_4 + NaCl \xrightarrow{800^\circ} Bi_2O_3 \cdot 3WO_3$$

$$BaZrO_3 + CeCl_3 + BaCl_2 \xrightarrow{960^\circ} Ce_2O_3 \cdot 2ZrO_2 \text{ ș.a.}$$

— În sodiu topit :

$$Na(\text{topit}) + Ni + O_2 \rightarrow NaNiO_2$$

— Se topesc amestecuri de $V_2O_5$ ($Nb_2O_5$, $Ta_2O_5$) și diferite săruri metalice monovalente (Li, Na, K, $Cu^I$, Ag) sub formă de carbonați, cloruri, sulfați, nitrați. La răcire are loc o degajare de oxigen, fenomen numit „rochage" și totodată, o parte din vanadatul pentavalent se reduce la tetravalent, conform reacției :

$$xM_2O + (m+n)V_2O_5 = xM_2O \cdot mV_2O_4 \cdot nV_2O_5 + m/_2O_2$$

Astfel se obțin așa-numitele bronzuri de vanadiu [33, 34], de forma $M^I_{0.33}V_2O_5$ ($M^I_2V^{IV}_2V^V_{10}O_{30}$), iar polivanadații $M^I_2O \cdot 3V_2O_5$ și $M^I_2O \cdot 2V_2O_5$, în care $M^I$ = Na, K, Cs, se obțin din soluții apoase de $M^IVO_3$ de anumite concentrații și pH, prin acidulare cu acid acetic (pH = 4,8) sau cu acid tartric (pH = 6) și încălzire la 50° mai multe ore. Precipitatele se separă, se spală cu apă și se usucă în aer [137].

— Soluții de săruri amestecate, de exemplu azotați metalici, se evaporă la sec și se calcinează treptat pînă la temperaturi înalte.

— Oxizii metalici se suspendă în soluții de săruri (de ex. de acetați), cînd oxidul suspendat absoarbe în scurt timp, ionii metalului din soluție ; se separă și se calcinează.

— Prin așa-numita metodă *hidrotermală* sau *hidro-piro-chimică* [87] se obțin unii oxizi dubli cu structură ilmenitică : suspensie de NiO și $MnO_2$ în soluție diluată de NaOH se încălzește la 700°, sau suspensie de CoO și $MnO_2$ în soluție diluată de $H_2SO_4$ la 625°, se supun în vas închis, la o presiune pînă la 3000 atmosfere, în autoclavă de argint [101].

De asemenea, ortosilicatul de nichel, $2NiO \cdot SiO_2$, se poate obține din soluții apoase de $NiSO_4$, $Na_2SiO_3$ și KOH la cald. Precipitatul rezultat se filtrează, se spală repetat și se calcinează.

Tot așa, soluții de săruri sau de suspensii de oxizi, încălzite mai multe ore la temperatură de circa 200°, formează oxizii dubli, cum ar fi [86] :

$$BiOCl + CrO_3 + H_2O \rightarrow (BiO)_2CrO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă $(BiO)_2\ CrO_4$ se fierbe repetat cu apă, schimbînd mereu apa, se transformă într-un cromat bazic de bismut, $3Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ [88].

— Peroxotitanații metalici, supuși pirolizei, dau oxizii dubli respectivi. De exemplu :

$$[In(OH)_2][O_2TiO(OH)_2] \cdot 2H_2O \rightarrow In_2O_3 . TiO_2 \quad [68,69]$$

$$Cu[O_2TiO(OH)_2] \cdot 2H_2O \rightarrow CuO \cdot TiO_2 \quad [84]$$

— Se obțin oxizi dubli în stare foarte pură prin hidroliza unui amestec de metalalcoxizi dizolvați într-un dizolvant organic. De exemplu, izopropionat de bariu și titanamiloxid, dizolvați în alcool izopropilic sau în benzen, la adăugare de picături de apă reacționează conform ecuației :

$$Ba(OC_3H_7)_2 + Ti(OC_5H_{11})_4 + 3H_2O \rightarrow BaTiO_3 + 2C_3H_7OH + 4C_5H_{11}OH$$

și rezultă metatitanatul de bariu de puritate 99,98%, de compoziție stoechiometrică, foarte fin cristalizat [89].

— J. M. Trautmann [90] a studiat produșii obținuți prin oxidarea la temperatura ambiantă, a coprecipitatelor de $Fe(OH)_2$ și $Co(OH)_2$. Hidroxizii coprecipitați din soluții apoase la pH 11 sînt supuși, un anumit timp, acțiunii unui exces de oxidant. Ca agenți de oxidare a folosit aerul, nitriți, nitrați, clorați, hipocloriți, persulfați de sodiu sau de potasiu. În acest mod a preparat hidroxidul mixt de fier și cobalt, $2\ Fe(OH)_2 . Co(OH)_2$, izomorf cu $4Fe(OH)_2$—FeOOH, ferita de cobalt $CoFe_2O_4$ și soluții solide de Co(II) și Co(III) în δ-FeOOH.

## III.5. METODA ELECTROCHIMICĂ DE PREPARARE A OXIZILOR DUBLI

Produșii oxidici, menționați mai sus, preparați pe cale chimică, sînt identici cu cei obținuți prin oxidare anodică din aliajele binare respective [91].

Metoda electrochimică are la bază oxidarea anodică a aliajelor în mediu apos, la temperatura ambiantă. Astfel Forestier și Petit [91, 92] au preparat magnetita ($Fe_3O_4$) și feritele $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ și $MnFe_2O_4$, prin oxidarea Fe sau aliajelor Fe-Ni, Fe-Co și Fe-Mn, folosiți ca anod, catodul fiind format dintr-o foaie de platină. Ca electrolit s-a folosit o soluție de NaCl n/10 la pH =7. Densitatea de curent era 0,015 A/cm², iar diferența de potențial, 10 V.

După cîteva ore de electroliză au rezultat depozite anodice, care au fost filtrate, spălate și uscate în vid pe $P_2O_5$.

Aceste depozite anodice erau formate din cristale cu dimensiuni de un micron și prin analiză chimică s-a stabilit compoziția lor de forma $Fe_2O_3 \cdot MO$.

Diagramele de raze X ale acestor produși prezintă liniile caracteristice unei structuri de tip spinel, iar celulele lor elementare corespund celor ale feritelor respective preparate la temperatură înaltă.

Metoda electrochimică însă nu se poate aplica decît pentru prepararea feritelor (oxizilor dubli) a acelor metale care au potențial oxido-reducător apropiat. Dacă cei doi constituenți ai aliajului anodic au potențiale redox foarte diferite, nu se formează ferite (oxizi dubli), ci numai oxidul metalului celui mai reducător [90]. De exemplu, Fe și Zn avînd potențialul redox puțin diferit, produsul de oxidare anodică a aliajului Fe-Zn este ferita, $ZnFe_2O_4$.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul aliajului Fe-Cu, cuprul fiind un metal mai puțin reducător decît fierul, nu se formează ferita de cupru, la electroliză rezultînd numai magnetita. În condițiile electrolizei aliajul de Fe-Cu se comportă ca un electrod de fier pur.

## III.6. UTILIZAREA FLĂCĂRII DE PLASMĂ

Un alt procedeu de a obține oxizi dubli este și acela de a introduce amestecul de componenți solizi direct în flacăra de plasmă, cînd reacția are loc instantaneu odată cu topirea.

Plasma, considerată ca cea de a patra stare a materiei, se întîlnește atît în univers (soare și ceilalți aștri), cît și în orice descărcare electrică la suprafața pămîntului [93].

Plasma constituie sursa de căldură pentru cele mai înalte temperaturi accesibile astăzi. În principiu, plasma se obține trecînd un curent de gaz printr-un arc voltaic. În flacăra arcului moleculele gazului se disociază absorbind energie furnizată de arc. Fluxul gazos (ioni și electroni) ieșind din zona fierbinte a arcului, particulele încărcate electric se recombină cu degajare puternică de căldură, care poate crea o temperatură de 4000—5000 K.

Se poate obține plasmă cu diferite gaze (He, Ar, $N_2$, $H_2$, $O_2$) respectînd o anumită tensiune și intensitate de curent pentru fiecare gaz în parte. Curentul de gaz fierbinte din jetul de plasmă poate participa la reacția chimică sau poate servi numai ca sursă de căldură. De exemplu, heliul sau argonul sînt utilizate numai ca sursă de căldură, dar hidrogenul, azotul și oxigenul pot folosi în plasmă ca gaze chimic reactive.

Prin aplicarea plasmei „inductive" de înaltă frecvență se pot atinge temperaturi pînă la 18 000 K [94].

Astăzi se cunosc multe lucrări privind studiul interacțiunii dintre reactanți introduși în stare solidă în plasmă [95]. De exemplu, reacțiile oxidului $ZrO_2$ cu diferiți alți oxizi : $Cr_2O_3$ [96], $Fe_2O_3$ [97], CoO [98] sau $Bi_2O_3$ [99].

## III.7. PREPARAREA FERITELOR

Pentru prepararea feritelor se folosesc aceleași procedee ca și pentru obținerea oricăror oxizi dubli, în special sinterizarea amestecurilor de $Fe_2O_3$ cu alți oxizi metalici. În cazul feritelor, se cere obținerea unei structuri cristaline uniforme, cu cristale mari, fără defecte și fără pori interiori, cu porozitate exterioară mică și uniform repartizată. Se cere ca materiile prime pentru prepararea feritelor să fie pure și în orice caz să nu conțină ioni cu rază mare ($Ba^{2+}$, $Sr^{2+}$), care sînt în mod deosebit periculoși. Oxizii puri se obțin prin calcinare, la temperaturi cît mai joase , a oxalaților de fier, de mangan etc. Granulația oxizilor trebuie să fie cît mai fină posibil.

În general, compoziția finală a feritelor este determinată de tratamentul termic : palierul de încălzire, viteza de încălzire și de răcire, atmosfera cuptorului în special la răcire. Viteza de răcire are importanță deosebită în ceea ce privește compoziția, deci și proprietățile feritei.

Tratamentul termic se poate efectua în diferite condiții. De exemplu :

— calcinarea în aer și răcirea lentă în aer,
— calcinarea în aer și răcirea rapidă în aer,
— calcinarea în aer și răcirea rapidă în apă,
— calcinarea în azot și răcirea lentă în azot...

Scanned with OKEN Scanner

Aceștia sînt factorii care influențează atît mărimea cristalelor, cît și structura cristalină, tensiunile interne etc., de unde și variația proprietăților. Proprietățile principale sînt : permeabilitatea magnetică, pierderi reduse, coeficienți de temperatură reduși și altele. De exemplu :

În feritele de mangan, ionii $Mn^{2+}$ joacă un rol deosebit privind realizarea proprietăților magnetice. Introducerea altor ioni ($Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$...) modifică proprietățile magnetice ale feritelor de mangan. În sistemul $Fe_2O_3$—MnO se pot realiza diferite faze în afară de $MnFe_2O_4$, în funcție de temperatură și mediul de ardere, viteza de încălzire și de răcire, presiunea oxigenului care influențează starea de oxidare a manganului. Astfel, în exces mare de oxigen are loc reacția

$$MnO + Fe_2O_3 + {}^1/_3(O_2) \rightarrow {}^1/_3\,Mn_2O_4 + Fe_2O_3$$

În exces mai mic de oxigen, reacția

$$MnO + Fe_2O_3 + a(O_2) \rightarrow (1 - 3a)MnFe_2O_4 + aMn_3O_4 \cdot 3aFe_2O_3$$

La deficit de oxigen, reacția

$$MnO + Fe_2O_3 - (O_2) \rightarrow MnO \cdot 2FeO$$

În atmosferă normală și tratament termic corect, la temperatură mai mare de 1050°, se formează o singură fază, ferita spinelică omogenă :

$$MnO + Fe_2O_3 \rightarrow MnFe_2O_4$$

Sub temperatura de 1050°, la presiune atmosferică, au loc procese de oxidare și separare de faze noi, depinzînd de viteza de răcire, de exemplu :

$$4MnFe_2O_4 + O_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + 4Fe_2O_3$$

Oxidarea manganului și separarea de faze noi este împiedicată prin călire pînă la 300°, sau prin răcire foarte lentă în azot cu conținut mai mic decît 0,001% $O_2$ în volume.

Pentru diferite alte ferite, cum sînt feritele de nichel, de Ni—Zn, Li—Zn, $Fe_2O_3$—BaO—MO, în care M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, se observă condiții de preparare care duc la ferite cu proprietăți definite.

În cartea lui S. Cedighian [100] sînt date multe amănunte privind variația proprietăților după compoziție și condițiile de tratament termic, vizînd anumite scopuri aplicative. A se vedea și articolul lui B. Aurian-Blăjeni [101].

În general, pentru obținerea oxizilor dubli sau a soluțiilor solide de oxizi, se aplică diferite procedee, totuși pentru fiecare sistem în parte trebuie ales procedeul cel mai potrivit, plecînd de la bun început de la un amestec cît mai intim de compuși inițial puri, necesitînd o temperatură cît mai joasă posibilă pentru transformarea lor în produșii oxidici doriți.

## III.8. OBȚINEREA MONOCRISTALELOR DE OXIZI DUBLI

Pentru anumite scopuri practice, de exemplu pentru unele aplicații ale feritelor, este important ca oxizii dubli să fie în formă de monocristale de dimensiuni ceva mai mari. Pentru aceasta, metoda de preparare și tratamentul termic al oxizilor de plecare au o deosebită influență.

Scanned with OKEN Scanner

Prin studierea diagramelor de fază se pot determina parametrii care trebuie respectați cînd vrem să obținem monocristalele respective.

La prepararea monocristalelor de oxizi dubli se pot aplica diferite procedee, dar mai des folosite sînt următoarele :

— Răcirea lentă a topiturii amestecului de oxizi. La topire, uneori se folosește drept solvent unul din componenții oxidului dublu, luat în exces. De exemplu, se obțin monocristale de $2Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (sau $Bi_4Ti_3O_{12}$) în exces de $Bi_2O_3$ (p. t. 820°). Încălzirea se face mai repede (40°/h), menținînd topitura la temperatura maximă (1000°) timp de 24 de ore, dar răcirea se face foarte lent (5°/h). După răcire completă, excesul de $Bi_2O_3$ se spală cu acizi minerali [102, 103].

— Pentru obținerea monocristalelor cu proprietăți dorite [100] se controlează atmosfera cuptorului, presiunea oxigenului, care influențează unele echilibre cum ar fi

$$3Fe_2O_3 \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + 0{,}5\ O_2$$

Se iau în considerare, de asemenea, forma și materialul din care este construit recipientul în care se face topitura etc.

— După Verneuil [94, 104], amestecul de oxizi se topește într-o flacără oxihidrică, cristalizarea făcîndu-se pe un suport ceramic, o tijă de $Al_2O_3$. În timpul procesului de sinterizare-topire, tija este coborîtă cu viteză foarte mică, aproximativ 1 cm pe oră. În acest mod, monocristalele se dezvoltă cu viteză mai mare. Pentru oxizii dubli se pot folosi, în afară de amestecul mecanic al oxizilor metalici, și coprecipitate de hidroxizi sau de oxalați etc., calcinate în prealabil la o temperatură mai joasă.

Ca mijloc de încălzire se folosește și flacăra de plasmă (un amestec de particule ionizate formînd un ansamblu electric neutru).

În plasma „inductivă" de înaltă frecvență s-au obținut monocristale de oxizi foarte refractari (MgO, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $ZrO_2$...) și de puritate mare.

— După Czochralsky se realizează o topitură în care se introduce un germene monocristalin din același material. După stabilirea echilibrului termic, germenele este tras în sus cu o mișcare de rotație. Viteza de tragere și temperatura se aleg în așa fel încît să permită ca pe suprafața inferioară a germenului să se solidifice treptat amestecul de oxizi topit [105].

— Pfann aplică topirea zonară pentru creșterea monocristalelor plecînd cu un germene monocristalin din zona topită. Prin deplasarea barei sau a mijlocului de încălzire, se deplasează zona topită dezvoltîndu-se astfel monocristalul. Această metodă se aplică mai ales oxizilor sau amestecurilor de oxizi care au densitate mică ($Al_2O_3$, BeO, CaO, MgO) și tensiune superficială mare.

— Pentru obținerea monocristalelor cu dimensiuni mici se folosește ca solvent topit $B_2O_3$ (p.t. 294°), PbO (p.t. 888°) sau unele amestecuri ($PbF_2$—$Bi_2O_3$...). De exemplu, în cazul feritelor de Mn—Zn sau de Ni, în aceste condiții, după încălzire la circa 1350°, rezultă cristale de aprox. 2 mm.

— Se mai pot obține monocristale prin așa-numita *metodă hidrotermală* [87, 101], cînd se folosesc presiuni mari și temperaturi ridicate pentru solubilizare și cristalizarea ulterioară din medii apoase a unor produși insolubili în aceste medii în condiții normale. Se obține astfel, în autoclavă de argint, $Al_2O_3$ dopat cu $Fe_2O_3$ sau $Cr_2O_3$ în soluții de $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$ și $NaHCO_3$ [105].

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

# METODELE DE URMĂRIRE A REACȚIILOR DE FORMARE A OXIZILOR DUBLI ȘI DE STABILIRE A STRUCTURII LOR

În capitolul precedent au fost prezentate metodele de obținere a oxizilor dubli. Pentru determinarea mecanismelor de formare a acestor oxizi dubli, precum și pentru stabilirea structurii lor, sînt utilizate o serie de metode analitice chimice și fizico-chimice.

Metodele de obținere prezentate diferă între ele în funcție de natura substanțelor de plecare și dependent de acestea temperaturile și duratele de reacție variază foarte mult. Aceste metode au totuși ca elemente comune faptul că, în toate cazurile, reacțiile care au loc sînt reacții termice, iar produșii finali sînt substanțe solide cristaline.

Urmărirea unor astfel de reacții nu se poate face cu ajutorul unei singure metode de analiză. Este necesar un sistem analitic complex dependent de natura fenomenelor care se petrec în timpul sintezei și de caracteristicile generale ale produșilor finali.

Așa după cum s-a arătat în capitolul 3, reacțiile de formare a oxizilor dubli se încadrează în grupa destul de mare a reacțiilor în fază solidă. Mecanismul lor este diferit de cel al reacțiilor în fază lichidă și gazoasă, aici jucînd un rol determinant fenomenul de difuzie. Pe lîngă aceasta urmărirea unui astfel de proces este îngreunată și de faptul că practic nu putem separa fazele nou formate de cele nereacționate, decît în puține cazuri.

Din sistemul analitic cu ajutorul căruia se încearcă elucidarea mecanismului de reacție și determinarea structurii oxizilor dubli formați fac parte : analiza chimică, analiza termică (TG și DTA), analiza roentgencristalografică, analiza spectrelor de absorbție în infraroșu, UV și vizibil (spectre de reflexie) și analiza compoziției fazale (microsonda electronică, determinarea temperaturilor liquidus prin microscopie la temperatură înaltă, topire în plasmă și altele). Pentru unele cazuri particulare se mai pot folosi și metode specifice cum ar fi măsurătorile de luminescență, atunci cînd acest fenomen apare.

Este necesar să se facă precizarea că fiecare din aceste metode nu poate da decît o parte din informații și numai ansamblul rezultatelor, de la toate metodele, poate furniza o imagine completă a fenomenelor și a proprietăților. De pildă, analiza chimică este necesară în stabilirea compoziției amestecului de plecare și a produsului final, analiza termică ne permite urmărirea reacției în cursul încălzirii, iar prin analiza roentgencristalografică se determină structura produsului final.

În cele ce urmează se vor discuta principiile metodelor folosite, modul de folosire și de interpretare a rezultatelor. Nu se va face descriere de aparatură și de tehnici de lucru, deoarece acestea sînt cele curent utilizate și în celelalte domenii ale chimiei.

Scanned with OKEN Scanner

## IV.1. ANALIZA CHIMICĂ

Substanțele de plecare pentru sinteza unui oxid dublu trebuie să fie pe cît posibil perfect pure și să fie supuse unei analize chimice complete.

Așa după cum s-a arătat în capitolul precedent, substanțe de plecare pot fi : oxizi simpli, hidroxizi simpli, carbonați, oxalați, săruri ale altor acizi organici, combinații complexe sau chelatice etc.

Cunoașterea compoziției chimice a substanțelor de plecare permite calcularea raporturilor de amestecare și combinare exacte în vederea obținerii unor oxizi dubli definiți, de compoziție stoechiometrică sau nu.

Metodele de analiză chimică sînt cele generale, cunoscute și caracteristice pentru diferitele tipuri de combinații menționate. Este recomandată dozarea cît mai exactă a componentelor, în special a cationilor metalelor care vor forma oxidul dublu. Analiza chimică a produșilor finali, oxizii dubli, este de asemenea necesară. Într-un număr limitat de cazuri analiza chimică a produșilor finali nu este necesară. De exemplu această analiză nu este necesară cînd amestecul inițial de reacție este format din oxizi care nu au mai multe trepte de oxidare capabile să varieze în timpul tratamentului termic sau din oxizi care nu sînt volatili la temperaturile de lucru folosite. Un caz similar este cel al unor hidroxizi metalici cu compoziție definită, la care se poate calcula pierderea de greutate cauzată de descompunerea termică. În aceste situații analiza chimică nu va putea da alte rezultate decît cele care pot reieși și din raportul substanțelor de plecare, dacă reacția este completă.

Un factor important în lămurirea mecanismului unei reacții chimice este determinarea vitezei de reacție și a ordinului de reacție. Analiza chimică joacă un rol important în obținerea datelor experimentale necesare calculelor cinetice. Pentru aceste calcule trebuie determinată compoziția fazelor intermediare de reacție la diferite intervale de timp.

Determinarea compoziției complete a amestecurilor de reacție la diferite intervale de timp, cînd de fapt avem un amestec, practic perfect, de substanțe de plecare, eventual produși intermediari și produși finali, este o operație relativ dificilă și care nu este necesară în cele mai multe cazuri.

În principiu se procedează la determinarea cantitativă a numai unuia din componenții de reacție care nu a reacționat după un timp dat sau a cantității de produs finit deja format.

Practic această determinare nu se poate efectua fără ajutorul unor operații ajutătoare fizice sau chimice de separare a acestor faze. Fără a putea cita toate aceste operații menționăm : solvirea sau extracția selectivă pentru unul din participanții din sistem, separare gravimetrică pe baza diferențelor de densitate, separări magnetice etc.

Pentru fiecare caz particular în parte se va alege sau se va institui metoda adecvată.

De exemplu, în cazul reacției dintre oxidul de bismut și oxidul de titan ($Bi_2O_3 + TiO_2$) se poate urmări în timp reacția de formare a oxidului dublu prin solvirea selectivă a $Bi_2O_3$ nereacționat în acid azotic 1 n, în care oxidul dublu format și $TiO_2$ nu se solvă [56].

Scanned with OKEN Scanner

## IV.2. CINETICA REACŢIILOR DE FORMARE A OXIZILOR DUBLI

În paragraful precedent s-a menţionat că datele experimentale ale analizei chimice a unor etape intermediare de reacţie permit obţinerea, prin calcul, a unor importante indicaţii privind cinetica reacţiilor de formare a oxizilor dubli.

S-a arătat (cap.3 p.76) că viteza reacţiilor în fază solidă nu poate fi exprimată printr-o singură ecuaţie pe toată durata ei, din cauză că aceste reacţii decurg cel puţin în trei etape.

În prima etapă, cînd reactanţii se află în contact direct, reacţia decurge cu viteza şi conform comportării chimice a partenerilor. Prin urmare viteza unei astfel de reacţii va fi dată de una din ecuaţiile :

$$kt = z \quad \text{sau} \quad kt = 1 - (1 - z)^{1/3},$$

unde $k$ este constanta de viteză de reacţie, $t$ timpul de reacţie, $z$ gradul de transformare la timpul $t$.

Prin grad de transformare $z$ înţelegem fracţiunea procentuală dintr-un partener iniţial care după timpul $t$ s-a transformat în produs final.

În cazul reacţiilor chimice în stare solidă din prima etapă se întîlnesc foarte rar reacţii de ordin superior lui II sau de tip special, cum ar fi cele catalitice. Prima etapă este în general foarte scurtă. În etapa a doua produsul nou format C separă reactanţii şi ca procesul chimic să poată continua este necesară apariţia fenomenului de difuzie a cel puţin unuia dintre partenerii iniţiali prin stratul C.

După schema din figura 26, cei doi reactanţi primari au format prin reacţia dintre ei produsul C, care îi va separa. Dacă A este partenerul care difuzează prin C pentru a ajunge la B, concentraţia lui rămîne constantă la suprafaţa de separaţie A/C şi este nulă la suprafaţa C/B, deoarece viteza reacţiei A + B este mult mai mare decît viteza de difuzie a lui A prin C. Pentru etapa a doua viteza globală a procesului este determinată numai de fenomenul de difuzie al lui A prin C. Reacţia va decurge cu viteză invers proporţională cu grosimea stratului C format pînă cînd toată cantitatea de substanţă A se va consuma [41].

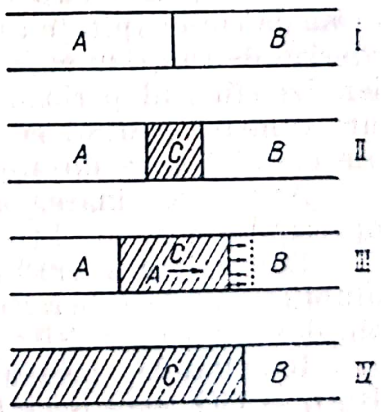



Fig. 26. — Schema de formare a unui oxid dublu oarecare.

Sînt cunoscute mai multe relaţii matematice care descriu cu o aproximaţie destul de bună cinetica reacţiilor în stare solidă în care viteza de difuzie este viteza determinantă a procesului. Din acestea vor fi prezentate trei ecuaţii :

Avem ecuaţia lui W. Jander [44] :

$$1 + (1 - z)^{2/3} - 2(1 - z)^{1/3} = kt = Iy.$$

Relația este aplicabilă în special pentru valori mici ale gradului de transformare, $z$.

A. M. Ghinstling și B. I. Bronnstein [45—47] au dat o altă relație:

$$1 - (1 - z)^{2/3} - {}^2/_3\, z = kt = I_G.$$

B. Serin și R. T. Ellickson [106, 107] au propus ecuația:

$$(1 - z) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 kt),$$

unde

$$k = \frac{\pi^2 D}{r^2} \text{ și } kt = I_{SE},$$

$k$ fiind constanta vitezei de reacție, $z$ gradul de transformare, $t$ timpul de reacție, iar $n$ număr întreg ce poate lua valori de la 1 la $\infty$.

În expresia constantei de viteză este cuprins coeficientul de difuzie $D$ și raza particulelor.

A treia etapă a reacției este caracterizată prin scăderea mare a vitezei de reacție și tendința procesului de a stagna. Această parte nu mai poate fi exprimată prin aceste ecuații matematice.

Pentru exemplificare se vor prezenta calculele făcute în cazul concret al reacției dintre oxizii de bismut și titan amestecați mecanic, comparate cu cele executate pentru cazul cînd același amestec a fost obținut prin coprecipitare sub formă de hidroxizi-carbonați ai ionilor de $Bi^{3+}$ și $Ti^{4+}$, cercetări făcute de Const. Gh. Macarovici și Gh. Morar [56].

Probele, atît sub formă de amestecuri de oxizi pulberi cît și sub formă de coprecipitate au fost calcinate la diferite temperaturi și același interval de timp, în cuptor electric adus în prealabil la temperatura reacției. La sfîrșitul perioadei de încălzire proba se răcește brusc la temperatura camerei (călire) și pe ea se determină gradul de transformare pe cale chimică prin dozarea $Bi_2O_3$ nereacționat.

Atît la calcinarea amestecurilor mecanice de oxizi, cît și la cea a coprecipitatelor, se obține $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($2Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$).

Determinarea gradului de transformare, $z(\%)$ s-a făcut pe baza solubilizării selective a $Bi_2O_3$ nereacționat [56] în acid azotic 1 n și dozarea complexometrică a $Bi^{3+}$ dizolvat.

Rezultatele, prezentate în tabela 21, arată că cinetica reacției $2Bi_2O_3 + TiO_2$ este redată mai bine de ecuațiile lui Ghinstling și Serin-Ellickson.

În figura 27 este prezentată variația mărimilor $I_G$ și $I_{SE}$ în funcție de timp, atît pentru amestecul mecanic cît și pentru coprecipitatul de hidroxizi.

Din aceste curbe se poate deduce că reacția se desfășoară cu viteză măsurabilă la temperaturi peste 500° în cazul coprecipitatelor și peste 850° în cazul amestecurilor mecanice. Faptul că ecuațiile lui Ghinstling și Serin-Ellickson se aplică, confirmă rolul determinant al difuziei în viteza procesului.

Scanned with OKEN Scanner

*Tabela 21*

**Date cinetice pentru reacția $Bi_2O_3+TiO_2$ la piroliza coprecipitatelor de hidroxizi (la 600°) și a amestecului mecanic de oxizi (la 1000°)**

| Temperatura °C | Timpul de reacție min. | Gradul de transformare $z$ | $I_G \cdot 10^3$ | $K_G \cdot 10^3$ | $I_{SE} \cdot 10^2$ | $K_{SE} \cdot 10^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Piroliza coprecipitatelor de hidroxizi* | | | | | |
| 600 | 2 | 0,540 | 44,0 | 22,0 | 36,0 | 18,0 |
| | 4 | 0,707 | 88,1 | 22,02 | 74,5 | 18,6 |
| | 6 | 0,824 | 132,9 | 22,2 | 130,0 | 21,7 |
| | 8 | 0,870 | 164,0 | 20,5 | — | — |
| | 10 | 0,920 | 202,0 | 20,2 | — | — |
| | 15 | 0,970 | 257,5 | 17,2 | — | — |
| | 20 | 0,990 | 294,5 | 14,8 | — | — |

*Piroliza amestecului mecanic de oxizi*

| °C | min. | $z$ | $I_G \cdot 10^3$ | $K_G \cdot 10^4$ | $I_{SE} \cdot 10^2$ | $K_{SE} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 10 | 0,354 | 16,7 | 16,7 | 13,5 | 13,5 |
| | 20 | 0,4775 | 32,9 | 16,85 | 26,6 | 13,3 |
| | 30 | 0,5665 | 49,5 | 16,5 | 41,2 | 13.7 |
| | 40 | 0,635 | 65,8 | 16,4 | 55,2 | 13,8 |
| | 50 | 0,692 | 82,7 | 16,5 | 70,0 | 14,0 |
| | 60 | 0,738 | 99,0 | 16,5 | 85,0 | 14,1 |
| | 90 | 0,813 | 131,4 | 14,6 | 118,0 | 9,83 |
| | 120 | 0,848 | 150,3 | 12,5 | — | — |
| | 150 | 0,875 | 166,7 | 11,1 | — | — |
| | 180 | 0,889 | 183,0 | 10,1 | — | — |
| | 240 | 0,901 | 184,5 | 7,67 | — | — |

Exprimînd variația constantei vitezei medii de reacții în funcție de temperatură prin ecuația lui Arrhenius :

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

și reprezentînd grafic expresia ei logaritmică (fig. 28)

$$\log K = -2{,}302 \frac{E}{R} + \frac{1}{T} + \log A,$$

s-au putut determina energia de activare ($E$) a reacției și constanta lui Arrhenius ($A$).

Valorile găsite sînt prezentate în tabela 22. Au fost făcute calcule atît cu valorile medii ale constantelor de viteză calculate cu ecuația lui Ghinstling cît și cu ecuația lui Serin-Ellickson. Și în acest caz concordanța rezultatelor este bună pentru energia de activare.

Din cele arătate în cazul obținerii $Bi_4Ti_3O_{12}$ rezultă că piroliza coprecipitatului de hidroxizi duce la formarea oxizilor în stare amorfă,

Scanned with OKEN Scanner

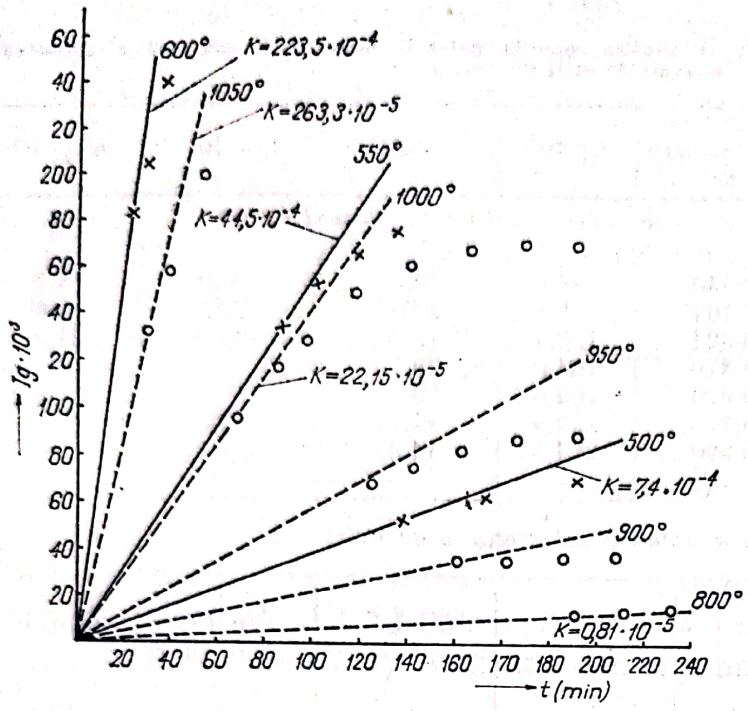



Fig. 27. — Variaţia mărimii $I_G$ în funcţie de timp: —— coprecipitatele hidroxizilor; ---- amestecul mecanic de oxizi.

foarte fin dispersaţi unul în altul, cu omogenitate moleculară. În aceste condiţii reacţia necesită o energie de activare mai mică ($E_G$ = 46 kcal/mol) ce se realizează la temperaturi mai coborîte (500—600°), decît în cazul

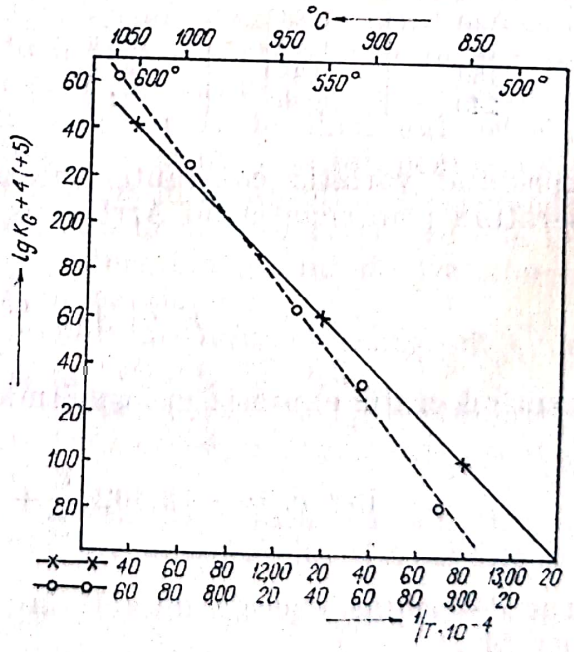



Fig. 28. — Dependenţa lg $K_G$ de $1/T$: -x—x- piroliza coprecipitatelor de hidroxizi; -o—o- piroliza amestecului mecanic de oxizi.

amestecului mecanic de oxizi ($E_G$ = 61 kcal/mol), cînd este necesară o temperatură minimă de 850°.

Din punct de vedere practic rezultă că metoda pirolizei coprecipitatelor de hidroxizi, carbonaţi, oxalaţi etc. este recomandabilă fiind mult mai avantajoasă şi mai economică.

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul calculelor cinetice de acest tip se pot afla şi în cazul reacţiilor de formare a oxizilor dubli, valorile constantelor de viteză şi a energiilor de activare. De asemenea se poate preciza natura reacţiei care

*Tabela 22*

| | $E_G$ | $A_G$ | $E_{S-E}$ | $A_{S-E}$ |
|---|---|---|---|---|
| Coprecipitat | 45 kcal/mol | $6,84.10^9$ | 46,8 kcal | $1,16.10^{11}$ |
| Amestec mecanic | 60,8 kcal/mol | $4,78.10^7$ | 61,7 kcal | $5,63.10^8$ |

are loc, dacă intervin sau nu şi alte faze de agregare, lichid sau gaz, la reacţia propriu-zisă.

În cazul în care acelaşi oxid dublu se poate forma de la diferite substanţe de plecare, calcularea pentru fiecare caz în parte a datelor cinetice va indica modul cel mai avantajos de obţinere.

## IV. 3. ANALIZA TERMICĂ

Analiza termică este una din metodele fizico-chimice de cel mai mare interes pentru urmărirea reacţiilor de formare a oxizilor dubli şi este normal să fie aşa, dacă ţinem seama că toate aceste reacţii sînt reacţii termice.

În termenul general de „analiză termică" [108, 109] sînt cuprinse de fapt mai multe tehnici, din care trei metode şi anume : analiza termodiferenţială (DTA)*, analiza termogravimetrică (TG) şi analiza termogravimetrică derivată (DTG) s-au dovedit a fi cele mai general aplicabile, mai reproductibile şi aducînd un maxim de informaţii.

Metodele termice de analiză se ocupă cu studierea stării termice a substanţelor şi a schimbărilor care se produc în funcţie de temperatură.

IV.3.1. *Analiza termică diferenţială* (*DTA*). Analiza termică diferenţială este în fapt versiunea modernizată, mai ales din punct de vedere instrumental, a metodei clasice de studiere a transformărilor de fază cu ajutorul înregistrărilor timp-temperatură obţinute în cursul încălzirii uniforme a unei substanţe solide.

Este cunoscut faptul că în condiţii obişnuite aproape toate substanţele solide supuse încălzirii suferă o serie de transformări atît chimice cît şi fizice. Cele mai importante transformări, care ne interesează în cazul de faţă, sînt cele discontinue care au loc în limite restrînse de temperatură, cum ar fi descompunerile termice, transformările polimorfe, cristalizarea, topirea, fierberea, sublimarea etc. Nu se iau în considerare, sau mult mai puţin, în acest caz, transformările continue şi lente cum ar fi dilatarea sau conductibilitatea termică. Toate aceste fenomene au loc cu absorbţia sau degajarea unei cantităţi oarecare de energie, respectiv căldură.

* Prescurtările DTA, TG şi DTG sînt cele admise de nomenclatura standardizată a Comitetului Internaţional de Analiză Termică (ICTA).

Scanned with OKEN Scanner

Degajările sau absorbţiile de energie, care au loc în momentul unei transformări din cele menţionate, pot fi puse în evidenţă termometric. Aceasta se realizează prin măsurarea concomitentă a temperaturii probei cercetate şi a unui material de referinţă inert, care nu suferă transformări în domeniul de temperaturi studiat, ambele substanţe fiind supuse unui regim identic de încălzire uniformă. În momentul apariţiei în probă a unui fenomen fizic sau chimic care are loc cu absorbţie sau degajare de căldură, temperatura probei va creşte sau va scădea faţă de temperatura martorului. Printr-un montaj diferenţial cu un instrument nul (fig. 29), aceste diferenţe pot fi puse în evidenţă. Cît timp între probă şi martor nu apar diferenţe de temperatură, nu vor apărea devieri ale instrumentului de nul. La înregistrare se va trasa o linie dreaptă pe care o numim linie de bază sau de nul ($\Delta T = 0$). În cazul apariţiei unui fenomen endoterm se va produce devierea instrumentului de nul de la zero într-un anumit sens cu o valoare $-\Delta T$, iar dacă apare un fenomen exoterm devierea va avea loc în sens opus $+\Delta T$. Se vor înregistra maxime din care putem deduce informaţii privind temperatura şi viteza transformării.

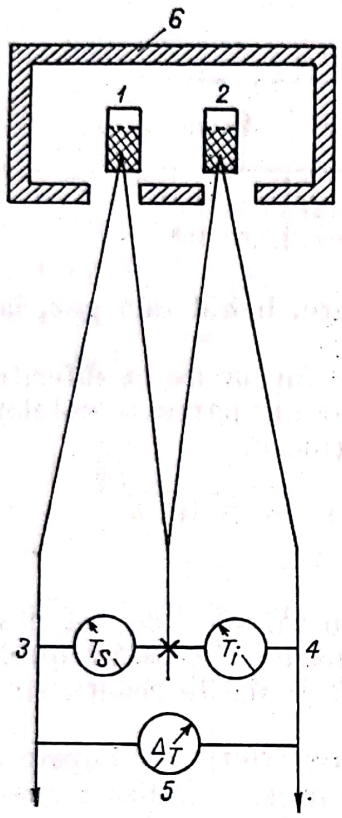



Fig. 29. — Schema de principiu a montajului pentru DTA.

Schema idealizată a unei curbe DTA este redată în figura 30. Prin convenţie procesele endoterme se înregistrează ca o abatere negativă şi cele exoterme ca o abatere pozitivă de la linia de nul.

IV.3.2. *Analiza termogravimetrică* (*TG*). Această analiză reprezintă dezvoltarea metodei

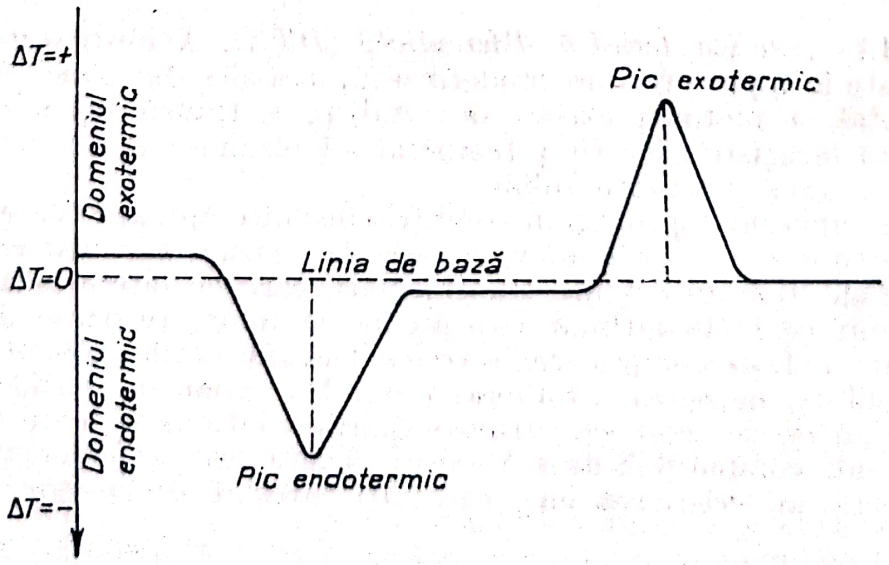



Fig. 30. — Curba DTA schematic idealizată.

clasice gravimetrice de încălzire la diferite temperaturi şi intervale de timp, a unei substanţe solide şi cîntărirea ei după fiecare etapă. Pentru analiza termogravimetrică azi se foloseşte o tehnică instrumentală în care o probă este cîntărită continuu în timp ce este încălzită într-un cuptor în care ridicarea temperaturii decurge cu viteză constantă. În aparatura modernă variaţia greutăţii probei în funcţie de temperatură, $m = f(T)$, este înregistrată automat şi ne dă indicaţii asupra transformărilor însoţite de pierderi de greutate, mai rar cîştig de greutate (oxidare), pe care le-a suferit substanţa cercetată, procente de pierdere şi intervalul de temperatură, în timpul încălzirii. La cele mai perfecţionate modele de aparate pierderea de greutate se înscrie direct procentual faţă de proba luată în lucru.

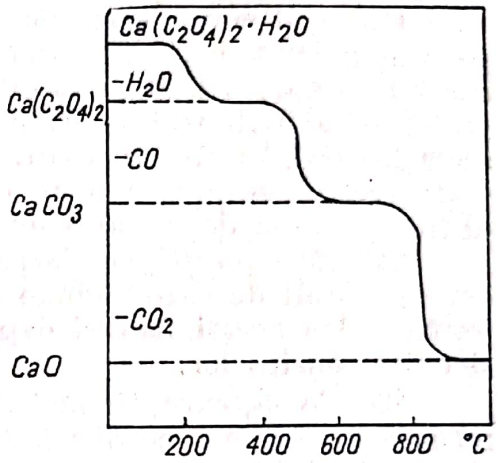



Fig. 31. — Curba TG a $CaC_2O_4.H_2O$.

Curba unei analize termogravimetrice, aşa cum se înregistrează, se prezintă ca în figura 31, în care este trasată curba descompunerii termice a oxalatului de calciu.

În general curbele TG prezintă paliere orizontale în intervalele de temperatură în care nu au loc pierderi de greutate şi pante de diferite unghiuri, în funcţie de vitezele de încălzire şi de descompunerile respective, în intervalele în care au loc astfel de fenomene.

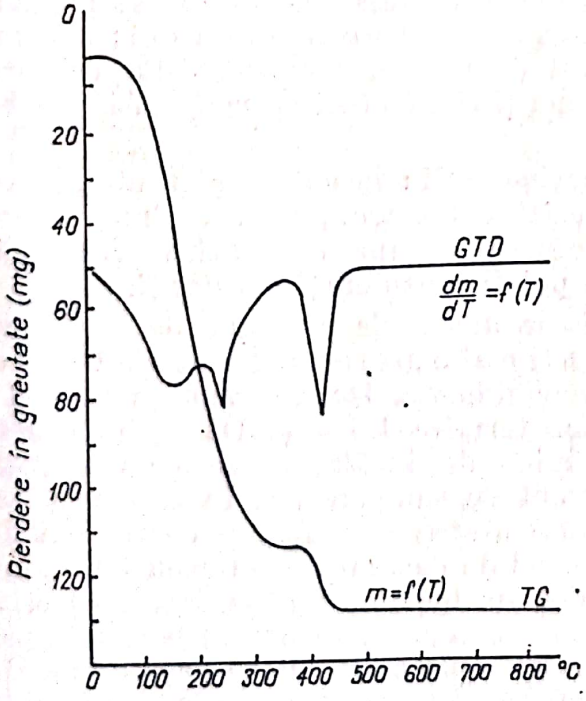



Fig. 32. — O curbă TG comparată cu curba corespunzătoare DTG a unui amestec de hidroxizi coprecipitaţi [77].

IV.3.3. *Analiza termogravimetrică diferenţială* (*DTG*). Curba înregistrată reprezintă în primă analiză prelucrarea matematică a relaţiei $m = f(T)$ care caracterizează analiza termogravimetrică. În fapt ea constă în trasarea curbei diferenţiale a variaţiei de greutate şi anume este expresia grafică a derivatei de temperatură a funcţiei de schimbare a greutăţii (figura 32):

$$m' = \frac{dm}{dT} = f(T).$$

Ca alură o astfel de curbă este diferită de curba TG obişnuită, asemănîndu-se foarte mult cu o curbă DTA. De fapt dacă se suprapun curbele DTA şi DTG ale aceleiaşi substanţe executate în aceleaşi condiţii termice se poate constata că efectele termice se



Scanned with OKEN Scanner

suprapun. Evident este vorba numai de efectele termice cauzate de fenomene în care apar şi pierderi de greutate. În fapt comparaţia aceasta ajută la diferenţierea fenomenelor care au loc cu pierderi de greutate faţă de cele în care nu avem astfel de pierderi.

În prima etapă a aplicării DTG s-a utilizat metoda de calcul şi trasarea grafică a rezultatelor. Actualmente curba DTG se obţine automat prin înregistrarea datelor de un mecanism de derivare experimentală a curbei TG.

Cele trei metode experimentale se execută pe aparate separate sau pe o aparatură mai modernă care le reuneşte într-un ansamblu instrumental unitar. În acest ansamblu, numit „derivatograf", pe aceeaşi probă se fac toate trei determinările, rezultatele înregistrîndu-se unitar pe acelaşi grafic. În prezent există mai multe tipuri comerciale de derivatografe relativ apropiate între ele ca performanţe, dar la care se pot distinge o serie de variante de rezolvare tehnică.

IV.3.4. *Condiţii de lucru experimental.* Există o serie de factori experimentali de care trebuie să se ţină seama în executarea analizelor termice. De aceşti factori depinde reproductibilitatea curbelor termice şi chiar reuşita lor.

Se ştie că, excepţie făcînd temperatura punctelor de topire, temperaturile la care au loc diferitele transformări fizice sau chimice, precum şi intervalele de temperatură în care au loc nu sînt constante. În cele mai multe cazuri variaţiile care pot fi observate se datoresc factorilor experimentali, care condiţionează forma curbelor şi temperaturile caracteristice efectelor termice ce apar în timpul încălzirii.

Factorii experimentali cei mai importanţi sînt : forma recipientului pentru probă ; modul şi locul de măsurare a temperaturii, materialul din care sînt făcute termocuplurile ; viteza de încălzire a cuptorului ; natura probei ; mărimea particulelor ; gradul de tasare, atmosfera din cuptor, efectul acoperirii sau descoperirii probei şi alţi factori de mai mică importanţă sau specifici anumitor probe.

O parte din aceşti factori experimentali : forma recipientului, locul de măsurare a temperaturii, materialul termocuplurilor, sînt factori constructivi caracteristici unui anume tip de aparat şi atîta vreme cît se lucrează cu unul şi acelaşi aparat pot fi consideraţi constanţi.

Viteza de încălzire poate varia la aparatele moderne de la 0,5 la 100°/min. Cu cît viteza de încălzire va fi mai mare, cu atît efectele termice se vor deplasa spre temperaturi mai ridicate. De asemenea viteza de încălzire influenţează forma efectelor termice DTA şi DTG, înălţimea şi lăţimea picurilor. La o viteză mică de încălzire efectele vor avea un aspect mult lărgit, adică intervalul de temperatură în care are loc reacţia este mai mare, în schimb intensitatea efectului respectiv înălţimea pe curbă va fi mică. La viteze mari de încălzire rezultatele sînt contrare, intervalele de reacţie sînt mici iar înălţimea efectelor, respectiv intensitatea, va fi mare. Dacă în cazul analizat există două efecte termice succesive foarte apropiate, s-ar putea întîmpla ca la viteze mari de încălzire efectele să apară suprapuse pe curbă. Aşa de exemplu la descompunerea amestecului coprecipitat de Ni-dimetilglioximă şi oxid de titan hidratat pentru formarea $NiO.TiO_2$, viteza de încălzire 10°/min face ca

efectele de la 280° și 410°, care apar la o încălzire cu 5°/min, să dispară (fig. 33) [67, 75].

Din cele de mai sus se poate deduce că, de la caz la caz, trebuie aleasă o viteză de încălzire potrivită scopului.

A fost propusă, ca fiind o viteză medie acceptabilă pentru majoritatea cazurilor, viteza de 10°/min. Există însă destul de multe situații în care, pentru obținerea unor curbe reprezentative, să fie necesară folosirea altor viteze.

Natura probei are un rol determinant în alegerea celorlalte condiții de lucru. Trebuie să se țină seama de cantitatea probabilă de pierdere de greutate, de modul în care are loc descompunerea, lent sau exploziv, de faptul dacă apare sau nu în decursul încălzirii fază lichidă, topire, de eventuala interacțiune cu recipientul, în care se face determinarea etc. În funcție de acești factori se ia în lucru o cantitate mai mare sau mai mică de substanță, se alege viteza de încălzire la care înregistrarea să se poată face cît mai bine, forma recipientului și materialul din care este făcut.

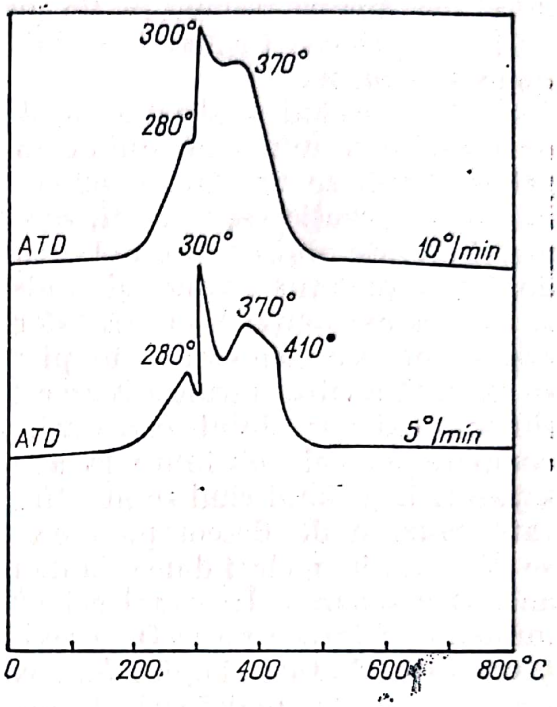



Fig. 33.—Curbe DTA la formarea $NiO.TiO_2$, la încălzire cu viteze diferite [75].

Mărimea (finețea) particulelor influențează asupra temperaturii la care au loc efectele termice. Cu cît particulele sînt mai mici cu atît temperaturile la care apar efectele sînt mai scăzute. Pentru a putea face determinări comparative, este necesar să avem asigurate probe cu același grad de mărunțire.

Gradul de tasare a materialului analizat în recipientul pentru probă are o influență foarte mare mai ales asupra liniei de nul în cazul DTA. Se recomandă o tasare cît mai accentuată, uneori chiar pastilarea cu o anumită presiune.

Natura atmosferei din cuptor de deasupra probei are o influență foarte mare în anumite cazuri. În instalațiile moderne, deasupra probei din cuptor, se poate crea vid sau putem avea aer sau alte gaze : azot, heliu, oxigen, hidrogen, bioxid de carbon etc. Regimul acestei atmosfere poate fi static, adică determinarea se face într-un spațiu ermetic fără schimb cu exteriorul sau dinamic în curent de gaz sau menținînd același vid. Atmosfera în care are loc determinarea are influență atît asupra poziției efectelor și chiar poate determina dispariția unora sau apariția unor noi efecte. Nu trebuie pierdută din vedere atmosfera pe care o creează gazele rezultate din descompunerea substanței analizată.

În cazul unor reacții în care se degajă o cantitate mare de gaze sau în care oxigenul din aer joacă un rol, acoperirea sau descoperirea probei are de asemenea importanță.

Scanned with OKEN Scanner

IV.3.5. *Urmărirea şi interpretarea derivatogramelor reacţiei de formare a unui oxid dublu.* Succinta prezentare făcută metodelor termice s-a referit mai ales la analiza unei substanţe. Aceste metode pot fi folosite şi pentru urmărirea unor reacţii care au loc între două substanţe atunci cînd sînt supuse încălzirii. Este evident că în acest caz precauţiile privind influenţa diferiţilor factori trebuie să fie mai mari, mai ales că mai pot apărea şi alţii noi datoriţi tocmai faptului că avem de-a face cu un amestec de două substanţe.

Atunci cînd analiza termică este folosită la urmărirea unui proces de formare a unui oxid dublu ea se efectuează în mai multe etape. În prima etapă se urmăreşte procesul termic separat pentru componenţii iniţiali de reacţie care pot fi, aşa cum s-a arătat : oxizi, hidroxizi, complecşi etc. Se obţin astfel indicaţii asupra pierderilor de greutate cauzate de descompunerile termice şi a efectelor termice corespunzătoare, precum şi asupra existenţei unor transformări polimorfe care se manifestă prin efecte termice neînsoţite de pierderi de greutate. În etapa următoare se execută analiza termică a amestecurilor sau compuşilor utilizaţi pentru sinteza oxizilor dubli cercetaţi. Rezultatele acestei ultime analize se compară cu cele obţinute la analiza termică a componenţilor studiaţi separat. În primul rînd se identifică efectele termice şi pierderile de greutate cauzate de descompunerea componenţilor. Acestea vor trebui să se găsească în acelaşi domeniu de temperaturi ca şi în cazul în care au fost analizate separat. În cazul cel mai simplu în care în amestec nu avem influenţe reciproce curba DTA va fi curba rezultantă a variaţiilor de energie din sistem. Totuşi simplul fapt că doi componenţi se găsesc în amestec produce adesea modificări ale limitelor de temperatură corespunzătoare efectelor termice. Există tendinţa ca limitele de temperatură să fie mai coborîte, cel puţin pentru componentul care se descompune la temperatura cea mai ridicată. De asemenea se mai poate întîlni cazul în care, analizaţi separat componenţii să aibă limite de temperatură distincte, dar în amestec să nu mai poată fi deosebiţi. Una din explicaţii, dar nu singura, este aceea că produsul de descompunere al partenerului care se descompune la temperatură mai joasă induce descompunerea celui de-al doilea partener la o temperatură inferioară celeia la care are loc cînd substanţa nu este în amestec. În acest caz curba analizei termogravimetrice va înregistra suma pierderilor de greutate a ambilor parteneri printr-o singură pantă sau marcîndu-se doar o uşoară modificare de pantă, care nu poate fi determinată cantitativ. Efectele termice, corespunzătoare acestor descompuneri, de pe curba DTA, se vor suprapune total sau parţial. În cazul unei suprapuneri parţiale a efectelor termice curba DTA va avea un aspect rotunjit şi lat sau va prezenta un umăr.

Pe lîngă efectele termice cauzate de descompunere, analiza termodiferenţială a componenţilor primari mai poate pune în evidenţă şi efecte termice care au loc fără pierdere de greutate. Aşa de exemplu, de cele mai multe ori, oxidul rezultat din descompunerea unei combinaţii oarecare se va găsi în prima fază în stare amorfă, va trece, odată cu ridicarea temperaturii, în stare cristalină cu degajarea unei cantităţi de energie. Pe curba DTA se va înregistra această transformare printr-un efect exoterm. Cînd acelaşi oxid se va găsi într-un amestec, un astfel de efect termic poate să apară nedeplasat pe curba DTA, sau să fie deplasat ori

Scanned with OKEN Scanner

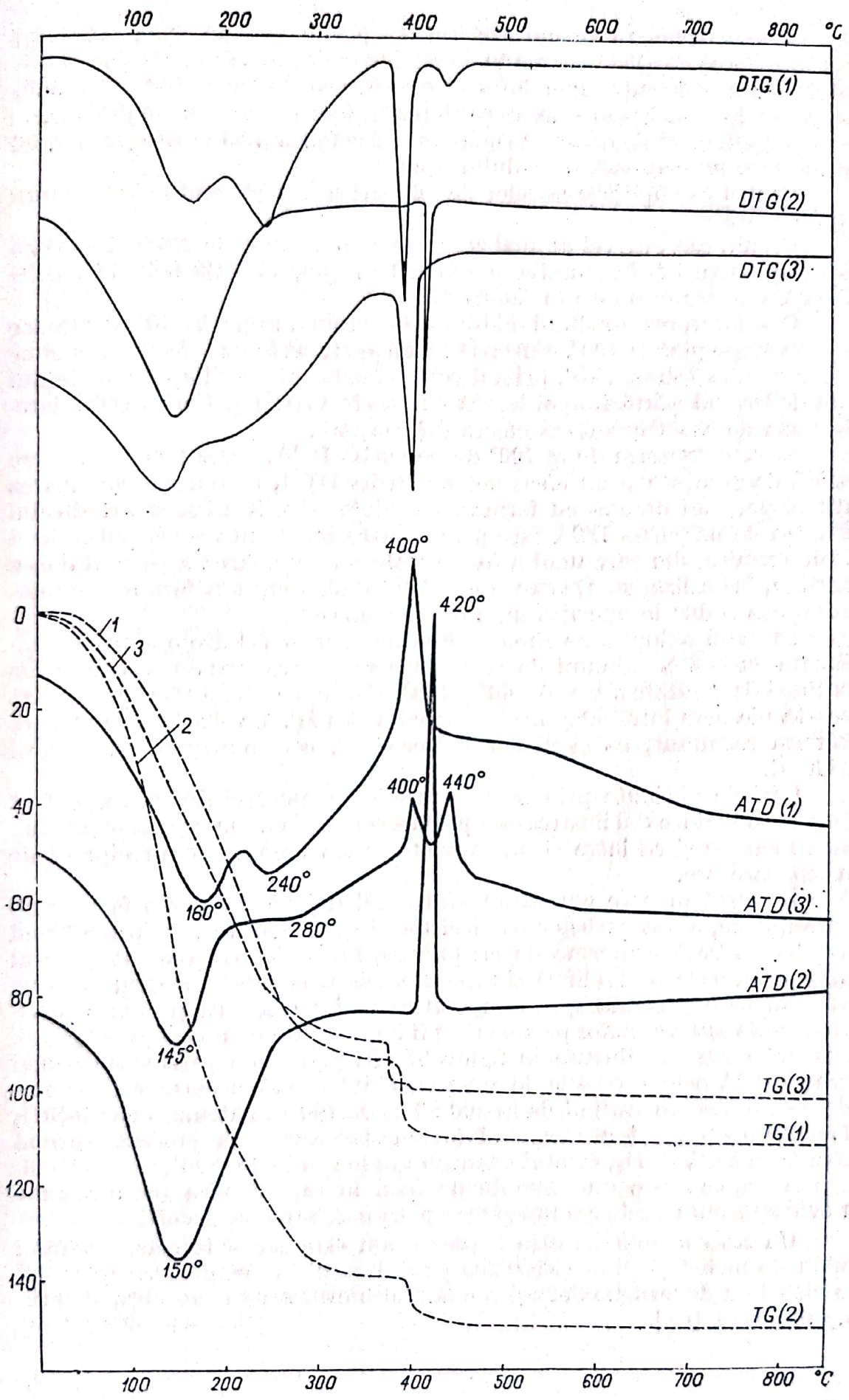



Fig. 34. — Curbele TG, DTG şi DTA ale:
*1* — $Cr(OH)_3$; *2* — $Zr(OH)_4$; *3* — $Cr(OH)_3 + Zr(OH)_4$ [66, 77].

Scanned with OKEN Scanner

să nu apară deloc. În primul caz, cei doi parteneri n-au reacţionat între ei. Modificarea poziţiei unui astfel de efect sau dispariţia sa în cazul amestecului indică existenţa unei influenţe reciproce de intensitate, variabilă de la caz la caz. Natura acestei influenţe poate fi de mai multe feluri : de la simplul efect de diluare prin amestecare fizică pînă la reacţia chimică de formare propriu-zisă a oxidului dublu.

Pentru exemplificarea celor de mai sus se vor prezenta cîteva cazuri experimentale.

Primul caz este cel al analizei termice a oxizilor de crom şi zirconiu hidrataţi singuri şi în amestec mecanic 1 : 1 [66, 77]. Curbele TG, DTG şi DTA sînt reprezentate în figura 34.

Deshidratarea oxidului hidratat de crom începe la 40° şi are loc în două etape pînă la 400°. Curba DTA înregistrează două efecte endoterme cu maxime la 160° şi 240°, primul corespunzînd pierderii apei slab legată şi al doilea îndepărtării apei legată chimic în $Cr(OH)_3$. Curba DTG înregistrează de asemenea două efecte diferenţiate.

Efectul exoterm de la 400° de pe curba DTA, corelat cu o pierdere rapidă de greutate şi un efect net pe curba DTG, marchează eliminarea ultimei porţiuni de apă cu formarea oxidului şi cristalizarea sa. Efectul exoterm de pe curba DTA este prin urmare rezultanta a cel puţin două efecte termice, din care unul a fost endoterm, eliminarea apei şi al doilea exoterm, cristalizarea. Deoarece cel de-al doilea efect a fost mai intens, rezultanta a dus la apariţia unui efect exoterm.

În cazul oxidului de zirconiu hidratat curba TG are o alură asemănătoare cu cea a oxidului de crom hidratat, înregistrîndu-se o pierdere continuă de greutate între 50—60° şi 420°. Curbele DTA şi DTG marchează această pierdere între 60 şi 280° cu maxim la 150°. La 420° apare un efect exoterm rezultant, ca şi în cazul precedent, corespunzător cristalizării oxidului.

Curbele obţinute prin analiza termică a amestecului mecanic 1 : 1 şi a celor doi hidroxizi ilustrează faptul că cei doi componenţi nu se influenţează reciproc şi că între ei nu se poate sesiza vreo acţiune reciprocă de un tip oarecare.

În cazul în care amestecul dintre cei doi hidroxizi s-a făcut prin coprecipitare, alura curbelor analizei termice se modifică. În primul rînd cele două efecte exoterme de cristalizare nu mai apar separat şi în al doilea rînd, dacă se modifică şi rapoartele de amestecare, efectul exoterm rezultant se deplasează spre temperaturi mai ridicate ca şi cum cristalizarea unuia sau a ambilor parteneri ar fi împiedicată de prezenţa reciprocă. Acest fenomen este ilustrat în figura 35. În figură sînt prezentate numai curbele DTA pentru o serie de amestecuri între cei doi parteneri, rapoartele de amestecare variind de la 100 : 0 la 0 : 100 în sistemul $Cr_2O_3$—$ZrO_2$ [77]. Se observă că atunci cînd în amestec avem un procent variind între 18 şi 33% $Cr_2O_3$, efectul exoterm are loc la peste 800°.

Acest caz este un exemplu de felul în care analiza termică pune în evidenţă influenţele reciproce care pot apărea în amestecuri.

Un alt exemplu pe care îl prezentăm este cel al formării oxidului dublu de nichel şi titan ($NiO \cdot TiO_2$) rezultat din calcinarea complexului de nichel cu dimetilglioxima şi a oxidului hidratat de titan obţinuţi prin coprecipitare [61].

Scanned with OKEN Scanner

În figura 36 sînt prezentate curbele analizelor termogravimetrice și termodiferențiale ale componenților analizați separat și ale amestecului 1 : 1 obținut prin coprecipitare.

Complexul Ni-dimetilglioximă, $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$, se descompune brusc, însoțit de arderea părții organice, la 300°. Imediat după aceasta are loc

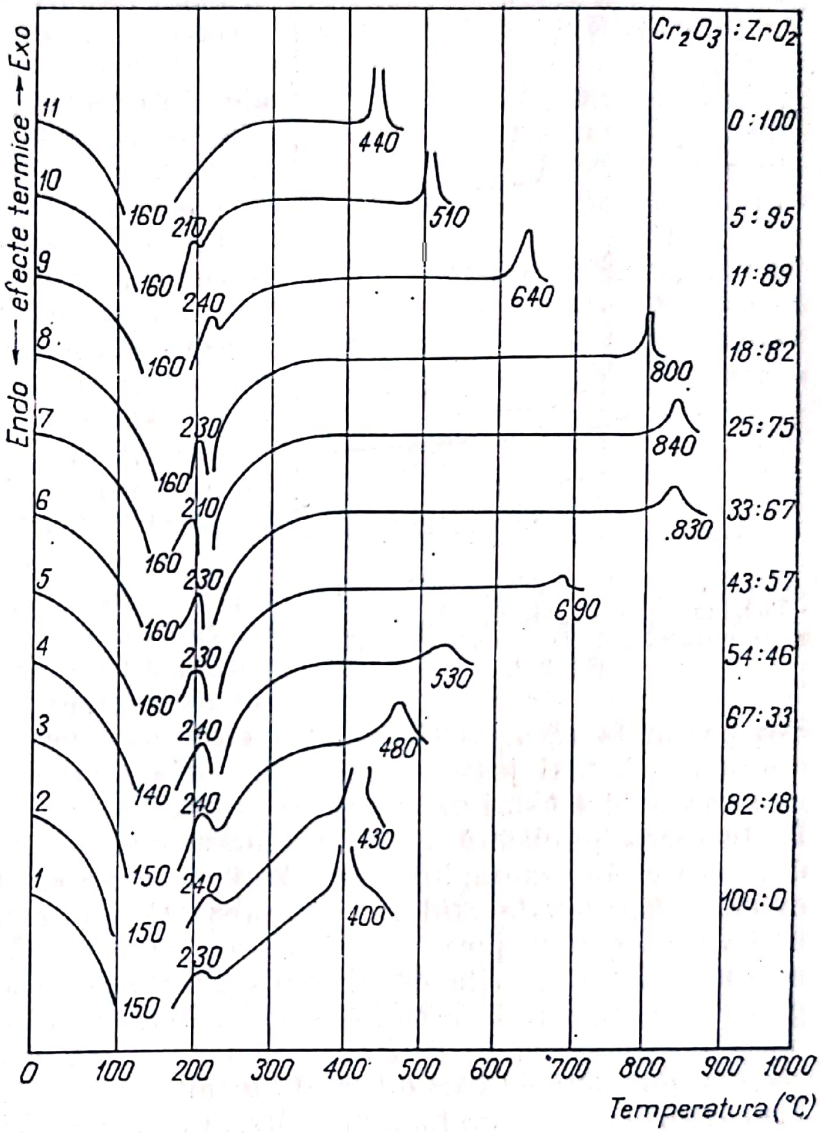



Fig. 35. — Deplasarea efectelor exotermice (de cristalizare) în funcție de compoziție a coprecipitatelor hidroxizilor de crom și zirconiu [77].

o ușoară creștere de greutate și din nou o pierdere mică de greutate, care se termină la ~365°. Pe curba DTA avem trei efecte exoterme la 300, 345 și 365°. Primul efect ar fi rezultanta descompunerii complexului, reducerii unei părți din nichel la nichel metalic datorită prezenței carbonului și oxidului de carbon în produșii de descompunere și arderii părții organice. Al doilea efect, la 345°, s-ar datora oxidării nichelului metalic la oxid de nichel, ceea ce explică și ușoara creștere de greutate, iar ultimul efect, la 365°, ar fi cauzat de arderea resturilor de carbon rămase la descompunerea complexului.

Scanned with OKEN Scanner

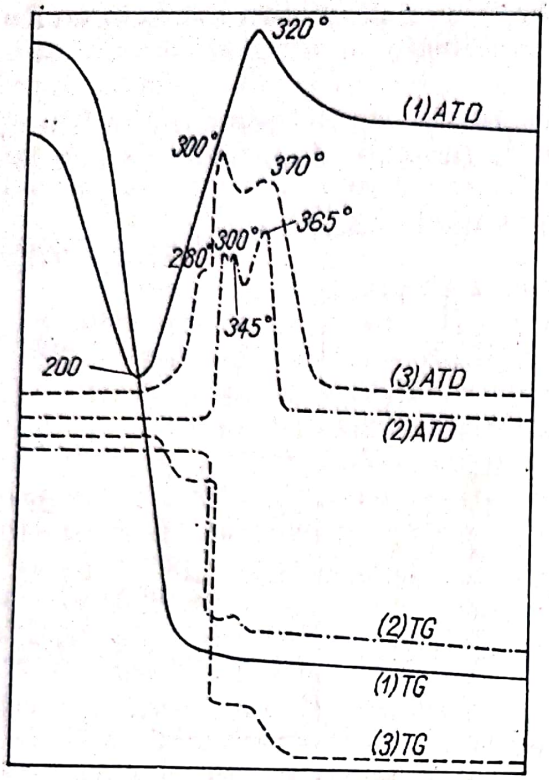



Fig. 36. — Curbele TG și DTA ale: —$TiO_2$.aq ;- - -Ni $(C_4 H_7 N_2 O_2)_2$ ;—. —. — coprecipitatului (1 : 1), rezultînd NiO.$TiO_2$ [61, 75].

Oxidul de titan hidratat prezintă o pierdere de greutate între 50 și 400°, marcată prin efectul endoterm corespunzător cu maxim la 200°, datorit deshidratării ; pe curba DTA apare și un efect exoterm mai redus ca intensitate la 320°, ca urmare a recristalizării și formării oxidului de titan (anatas).

Curbele analizelor TG și DTA ale coprecipitatului sînt destul de puțin diferite de cele ale participanților analizați separat. Se remarcă un început de pierdere de greutate încă înainte de 100°, care se accentuează după 200° și devine bruscă la 300°. Prima parte de pierdere observată pe curba TG se datorește deshidratării oxidului de titan hidratat, iar a doua, descompunerii complexului de nichel. Pe curba DTA se observă începutul unui efect exoterm cu un maxim la 280° urmat îndeaproape de altul la 300°. Dacă oxidul de titan hidratat ar fi fost singur, era de așteptat apariția unui efect endoterm cu maxim la 200°. Faptul că acest efect nu apare, este cauzat de suprapunerea cu un alt efect, exoterm, cu maxim la 280°. S-a presupus că apariția acestui efect s-ar datora descompunerii la o temperatură mai joasă a unei părți din complexul Ni-dimetilglioximă în urma unei acțiuni catalitice de suprafață a oxidului de titan prezent. În lucrarea publicată de C. G. Macarovici și Maria Zaharescu [58], din care citățm exemplul, s-a arătat că acest efect este cu atît mai mic cu cît cantitatea de oxid de titan prezentă este mai mică, deci presupunerea are și un suport experimental. La 300° pierderea de greutate cea mai mare este însoțită de efectul exoterm care apare și în cazul descompunerii complexului de nichel singur. Fenomenul de oxidare a nichelului metalic format nu se mai observă pe curbele TG și DTA. Arderea ultimelor porțiuni de cărbune rezultat din descompunerea complexului are loc la 360—390° cu un maxim exoterm pe curba DTA la 370°. Sub formă de umăr, pe ramura descendentă a efectului de la 370°, apare un efect exoterm la 410° atribuit reacției de formare a oxidului dublu. Formarea oxidului dublu la această temperatură a fost verificată prin metoda roentgencristalografică (vezi mai departe paragraful 4.4).

Exemplele prezentate au căutat să ilustreze modul de lucru și de intepretare al curbelor analizelor termice, atunci cînd cu ajutorul lor se urmărește o reacție de formare a unui oxid dublu.

În cazul cînd unul din oxizii care formează oxidul dublu cercetat prezintă fenomenul de enantiotropie, se poate verifica formarea unui oxid dublu cu ajutorul analizei termodiferențiale de răcire. La trecerea oxidului

respectiv, la încălzire, din forma stabilă la temperatura mai scăzută (în general notată ca fiind forma β) la forma stabilă la temperatură mai ridicată (forma α), avem un fenomen endoterm. Fenomenul fiind reversibil, curba DTA de răcire va pune în evidenţă reversibilitatea sa prin apariţia unui efect exoterm la aceeaşi temperatură sau la o temperatură mai scăzută din cauza subrăcirii. Dacă oxidul care prezintă acest fenomen a reacţionat, în timpul încălzirii, cu un alt oxid, formînd oxidul dublu, atunci curba DTA de răcire nu va mai prezenta efectul exoterm caracteristic.

Dintre oxizii care prezintă fenomenul de enantiotropie menţionăm : bioxidul de siliciu, cuarţul α ⇄ cuarţul β, cu transformarea la 573°, bioxidul de titan anatas ⇄ rutil la ~ 800°. În general reacţia propriu-zisă de formare a unui oxid dublu, ca orice reacţie între doi parteneri în stare solidă, este o reacţie foarte lentă.

Fiind un fenomen lent, degajarea sau absorbţia de energie respectiv de căldură, în unitatea de timp, este mică. Ca o consecinţă avem faptul că de cele mai multe ori analiza termică diferenţială nu poate să sesizeze micile diferenţe, energetice, care apar din cauza reacţiei de formare a oxizilor dubli.

## IV.4. ANALIZA ROENTGENCRISTALOGRAFICĂ

În capitolele precedente a fost pusă în evidenţă importanţa pe care o are cunoaşterea structurii cristaline în cazul oxizilor dubli.

Analiza chimică şi cea termică sînt metodele care dau informaţii cu precădere asupra produşilor iniţiali şi asupra mersului reacţiei de formare a oxizilor dubli. Analiza roentgencristalografică permite de asemenea urmărirea reacţiei de formare, completînd în acest sens datele obţinute prin celelalte metode. Principala contribuţie a acestei metode este însă aceea de precizare a apariţiei unei structuri noi şi prin urmare precizarea formării unui compus nou într-un caz dat.

*Radiaţia roentgen sau X* [110] este o radiaţie electromagnetică transversală ca şi lumina vizibilă, dar de lungime de undă mult mai mică (lumina vizibilă : $\lambda = 7600-4000$ Å, radiaţia X : $\lambda = 0{,}5-2{,}5$ Å).

Se ştie că energia radiantă de natură electromagnetică se manifestă, după experienţă, sub aspect ondulatoriu sau corpuscular şi că uneori este avantajos să o considerăm „undă" şi să o caracterizăm prin „lungimea de undă" şi alteori ca fascicul, pachete de fotoni, care se propagă cu viteza luminii $C$ şi are energia $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$.

Frecvenţa radiaţiei X este de aproximativ 1000 de ori mai mare decît cea a radiaţiei luminoase, deci fotonii X vor avea o energie mult mai mare.

Din punctul de vedere al opticii geometrice sau fizice, optica razelor X are aceleaşi baze teoretice ca şi optica radiaţiei vizibile. Există unele proprietăţi particulare cauzate de valoarea mică a lungimii de undă a radiaţiei X şi a energiei mari a fotonilor. Lungimile de undă ale radiaţiilor X, în special cele care interesează în cazul de faţă, au valori apro-

piate de dimensiunile atomilor şi de distanţele dintre atomi în stare condensată. De asemenea, energia fotonului X este comparabilă cu energia de legătură a straturilor electronice interioare ale atomilor. Pentru comparaţie amintim că energia fotonului luminos este de ordinul de mărime al energiei de legătură a electronilor din straturile periferice ale atomului, electronii de valenţă.

Indiferent de mediu, radiaţia X se propagă în linie dreaptă, prin urmare nu prezintă fenomenul de refracţie. Cu excepţia unghiurilor foarte mici (10—30′) radiaţia X nu prezintă nici fenomenul de reflexie. Razele X pot fi polarizate în plan, ca şi radiaţia luminoasă, dar traversarea materiei nu are influenţă asupra planului de polarizare. La nivelul atomilor, radiaţia X poate fi difuzată de către învelişul electronic şi la fel ca radiaţia vizibilă prezintă fenomenul de difracţie, dacă trece prin reţele de dimensiuni proporţionale cu lungimile de undă respective. Pe această proprietate se bazează metoda roentgencristalografică.

Radiaţia X este generată de interacţiunea dintre electroni de mare viteză şi substanţa în stare solidă. Fluxul de electroni de mare viteză este realizat prin crearea unei diferenţe mari de potenţial electric între o sursă de electroni (catoda) şi o ţintă (anoda sau anticatoda) într-un tub vidat. Practic este vorba de un tub Crookes perfecţionat şi adaptat.

Ciocnirea dintre electronii de mare viteză şi atomii de pe ţintă provoacă în interiorul atomilor o serie de perturbări, care apar în două feluri: expulzarea unuia sau a mai multor electroni, fotoelectroni, din atom şi emisia de radiaţie electromagnetică.

Dacă energia pe care o posedă electronul incident este mai mare decît energia de expulzare a electronilor din atomul ciocnit, atunci unul din electroni va fi smuls şi va apărea ca un fotoelectron. De pe un nivel superior de electroni, un electron va trece imediat pe stratul dislocuit completîndu-l şi producînd o emisie de energie sub forma unui foton de radiaţie X, iar atomul rămîne ionizat. Radiaţia X are o frecvenţă proporţională cu diferenţa de energie dintre cele două nivele de pe care provine electronul de completare. O astfel de radiaţie va avea o valoare singulară şi în spectru va apărea o singură linie. În cazul concret al unei ţinte vom avea o infinitate de atomi care vor suferi un astfel de fenomen. În acest caz (fig. 37), electronii de completare la diferiţii atomi pot proveni de pe toate straturile superioare celui descompletat. De asemenea, expulzare de electroni se poate petrece de pe oricare din straturile superioare celui considerat. Spectrul va fi deci mult mai bogat în linii.

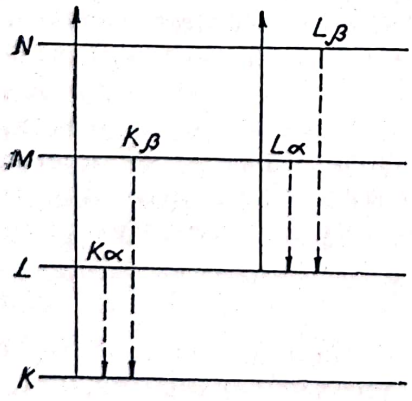


Fig. 37. — Modul de completare a straturilor de electroni în urma radiaţiei X.

Denumirea radiaţiilor se face după o anumită regulă: radiaţiile care rezultă în cazul cînd completarea s-a făcut de pe stratul imediat superior se notează cu α, cele de pe al doilea strat β etc. De fapt există diferenţe de energie şi între orbitalii cu acelaşi număr cuantic principal $n$ şi vom avea de ex. mai multe linii α pentru fiecare strat, cu lungimi de undă foarte apropiate. De pildă,

pentru cazul radiației $K\alpha$ avem două linii $K\alpha_1$ și $K\alpha_2$ a căror lungime de undă, indiferent de element, diferă între ele cu cîteva miimi de Å. (Ex. radiație $K\alpha_{1_{Cu}} = 1{,}544$ Å și $K\alpha_{2_{Cu}} = 1{,}540$ Å). Pentru analiza roentgencristalografică se utilizează numai radiațiile $K\alpha$ ale unui număr redus de elemente metalice (Cu, Ag, Fe, Cr, Mo, W). Restricția este impusă atît de lungimile de undă ale radiațiilor furnizate și care trebuie să se înscrie într-un domeniu relativ îngust, cît și de unele probleme de ordin constructiv, tehnic.

Experimental, prin bombardarea cu un fascicul de electroni cu o energie bine precizată a unei ținte unitare, formată dintr-un singur element și folosind mijloace de filtrare adecvate se obține un fascicul de raze X practic de o singură lungime de undă.

Fasciculul de raze X astfel obținut interacționează la rîndul său cu substanța în stare solidă.

Pe baza proprietății enunțate mai înainte, de a nu se refracta, fasciculul va traversa proba fără a fi deviat, dar la ieșire se va putea constata că nu mai are aceeași intensitate, deci o parte din radiație s-a pierdut sub o formă oarecare.

Fotonii pe care nu-i mai regăsim în fasciculul emergent au suferit unul din următoarele fenomene:

a. O parte din ei au fost deviați din traiectorie, prin ciocniri cu atomi, fără a pierde din energie. Pe filmul de înregistrare va apărea ca o radiație difuză, de fond, de-a lungul întregului spectru.

b. În urma ciocnirilor o altă parte din fotoni și-au pierdut din energie și implicit și-au schimbat lungimea de undă (efectul Compton).

c. Un alt grup de fotoni au fost absorbiți de atomi din țintă dînd naștere unui efect fotoelectric secundar. Atomul astfel excitat emite la rîndul său o radiație X „de fluorescență" cu o lungime de undă diferită de cea a radiației incidente dar caracteristică atomului excitat. Acest fenomen stă la baza metodei de fluorescență X.

Fenomenul difuziei prin ciocniri, fără schimbarea lungimii de undă, este cel care ne interesează în metoda roentgencristalografică.

Se știe că, la fel ca în cazul radiației luminoase, atomii probei care suferă impactul fasciculului devin la rîndul lor surse de radiații. Se va forma un ansamblu de surse luminoase coerente ale căror radiații, în anumite condiții pot interfera. Distanțele dintre atomi în sistemele condensate sînt de același ordin de mărime ca și lungimile de undă ale radiațiilor X folosite. Din această cauză pot apărea fenomene interesante de interferență, figuri de difracție. În loc ca radiația, foarte slabă dealtfel, să se difuzeze în tot spațiul, se concentrează pe direcții particulare mărindu-și intensitatea. Apar așa-numitele „figuri de difracție" din care se pot deduce o serie de date asupra poziției diferiților atomi. Acesta este fenomenul care a dat naștere roentgencristalografiei.

Aparatura necesară se compune în principiu din trei părți: generatorul de înaltă tensiune, tubul de raze X și aparatul pentru determinările propriu-zise.

Există foarte multe tipuri de surse de raze X și o serie de aparate pentru determinările de difracție propriu-zise, diferind între ele atît din punctul de vedere al soluției tehnice cît și al scopului propus [111].

Scanned with OKEN Scanner

Substanţele solide se pot prezenta sub formă de pulberi microcristaline sau sub formă de cristale de dimensiuni mai mari, separabile.

În funcţie de aceasta au fost instituite metodele de determinări pe pulberi sau pe monocristale.

Determinările pe pulberi se fac cu metoda Debye-Scherrer şi cele derivate de la ea, metoda Guinier şi cu ajutorul difractometrelor. În primele cazuri spectrele se înregistrează pe film, iar în cazul difractometrului, grafic.

Aparatura modernă permite şi determinări de spectre roentgen la temperaturi ridicate sau foarte scăzute. În general această aparatură se ataşează la difractometru.

Spectrele pe monocristale se execută şi ele după mai multe metode : metoda cristalului rotitor, metoda Schiebold, metoda Weissenberg etc. Înregistrarea se face în general pe film.

S-a arătat că lungimile de undă ale diferitelor radiaţii X folosite coincid, ca dimensiuni, cu distanţele interatomice din cristale. Legile difracţiei luminii pe reţele arată că acest fenomen are loc dacă dimensiunile reţelelor sînt de acelaşi ordin de mărime cu lungimea de undă a radiaţiei luminoase difractate.

S-a presupus şi s-a dovedit că pentru radiaţiile X cristalele reprezintă reţelele ideale pentru apariţia fenomenelor de difracţie.

Dacă pe un plan reticular sau faţă de cristal lăsăm să cadă un fascicul paralel de radiaţie X riguros monocromatic, fiecare particulă materială din plan va deveni sursa unei unde difuze cu o amplitudine extrem de slabă în raport cu cea a undei incidente. Aceste surse coerente sînt capabile să interfereze şi unda difractată într-o direcţie dată va fi rezultanta undelor provenind de la toţi atomii cristalului. Sincronizarea exactă a undelor difractate de diferite puncte materiale are loc numai în acele direcţii pentru care diferenţa liniară dintre pasul undelor este un multiplu întreg de lungimi de undă.

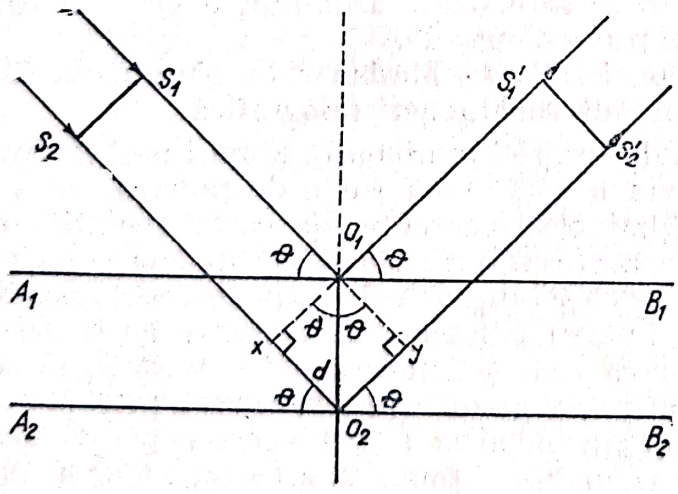



Fig. 38. — Schema difracţiei unui fascicul de raze X pe o familie de plane paralele cu distanţa interplanară $d$

În cazul unei reţele de puncte materiale tridimensionale, cum este un cristal, la fenomenul de difracţie nu participă numai primul plan de incidenţă, ci şi cele învecinate, paralele.

Conform figurii 38, $S_1S_2$ este un front de undă plană a unei radiaţii X care cade cu un unghi de incidenţă $\theta$ pe o familie de plane reticulare cu distanţa interplanară $d$. Din această familie de plane nu considerăm pentru demonstraţie decît două plane $A_1O_1B_1$ şi $A_2O_2B_2$. Punctele $O_1$ şi $O_2$ sînt puncte materiale pe care se produce reflexia.

Prin convenţie dacă :

$$\sphericalangle A_1O_1O_2 = \sphericalangle O_1XO_2 = 90°,$$

atunci :

$$\sphericalangle A_2O_2S_2 + \sphericalangle S_2O_2O_1 = 90°,$$

$$\sphericalangle S_1O_1A_1 + \sphericalangle A_1O_1X = 90°,$$

$$\sphericalangle A_1O_1X + \sphericalangle XO_1O_2 = 90°$$

şi

$$\sphericalangle S_1O_1A_1 = \sphericalangle S_2O_2A_2 = \theta,$$

deci

$$\sphericalangle A_1O_1X = \sphericalangle S_2O_2O_1$$

şi

$$XO_1O_2 = \theta.$$

Raza $S_2$ parcurge un drum mai lung decît $S_1$ şi anume cu distanţa $(XO_2 + O_2Y)$ în plus. Dar conform regulilor trigonometriei :

$$XO_2 + O_2Y = 2d \sin \theta.$$

Ca cele două unde să se întărească reciproc, valoarea acestei distanţe trebuie să fie egală cu un multiplu întreg al lungimii de undă, deci :

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Este ecuaţia lui Bragg, care constituie baza raţională a roentgencristalografiei. Această ecuaţie face legătura între elementele edificiului cristalin şi lungimea de undă a radiaţiei X.

Pentru fiecare familie de plane reticulare ale unui cristal se pot obţine difracţii, deoarece la fiecare lungime de undă şi fiecare $d$ există un unghi $\theta$ care verifică ecuaţia lui Bragg [111].

Practic este mai avantajos să se producă variaţia unghiului $\theta$ prin rotirea cristalului în jurul unei axe în toate poziţiile posibile în fasciculul de radiaţii X. Acesta este principiul metodei cristalului rotitor.

În cazul pulberilor se poate considera că microcristalele existente sînt aşezate statistic în toate poziţiile posibile.

Prin urmare, de pe toate planele reticulare care satisfac ecuaţia lui Bragg, se vor obţine linii de difracţie. Cum unghiul de difracţie este egal cu unghiul de incidenţă $\theta$, din înregistrarea figurilor de difracţie ale unui cristal se pot calcula unghiurile de difracţie $\theta$ şi cunoscîndu-se lungimea de undă $\lambda$ a radiaţiei incidente se poate calcula şi setul de valori $d$ corespunzător.

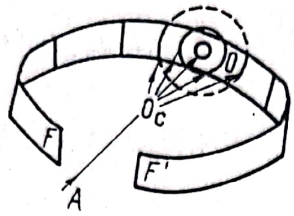
În cazul oxizilor dubli este foarte greu, dacă nu imposibil, să se obţină monocristale. Pentru determinările roentgencristalografice metoda cea mai potrivită este deci metoda pulberilor cu variantele sale : Debye-Scherrer, Guinier, difractometrie.

Nu se va intra în amănuntele descriptive ale acestor instalaţii şi nici a modului în care are loc practic difracţia şi înregistrarea ei.

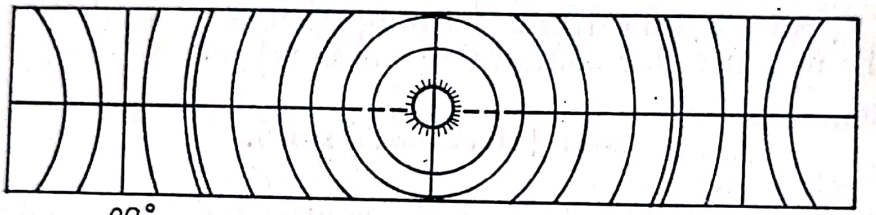
Scanned with OKEN Scanner

Pentru exemplificare se redă în figura 39 schema instalației Debye-Scherrer și schița unei înregistrări făcute cu această metodă [2].

Fiecare familie de plane reticulare va da pe spectru imaginea unui cerc avînd ca centru punctul de emergență al fasciculului nedeviat. Dia-




a




b

Fig. 39. — Metoda pulberilor microcristaline:
*a* — schema de principiu a montajului; *b* — schema diagramei obținute prin metoda Debye-Scherrer.

metrul acestui cerc este funcție de unghiul de incidență θ. Cum pentru fiecare familie de plane avem alt unghi θ, se vor obține o serie de cercuri concentrice. Din calcularea diametrelor acestor cercuri concentrice, ținîndu-se seama de lungimea de undă folosită și de caracteristicile casetei în care s-a făcut determinarea, se poate afla setul de valori *d* al substanței analizate.

Prima operație care se face asupra unui spectru roentgencristalografic de difracție este o analiză calitativă de observare a caracterului său general [112].

În prima fază se stabilește dacă proba analizată este amorfă sau cristalină.

Fenomenul de difracție al radiației X nu poate avea loc decît dacă materia este așezată ordonat. În substanțele amorfe se pot întîlni uneori așezări ordonate la mică distanță, nuclee, cum este cazul coloizilor, sau pot apărea ordonări de-a lungul unei singure direcții, unele substanțe cu aspect fibros. Din această cauză chiar și la substanțele amorfe pot apărea uneori, la analiza roentgencristalografică, cîteva benzi de difracție. Caracteristic pentru aceste substanțe este faptul că benzile sînt foarte puține, una pînă la trei, foarte difuze și, în general, sînt grupate la unghiuri mici de difracție. Un caz care, la prima vedere, ar putea crea confuzii, este cel al substanțelor cristaline care au deranjamente mari în rețea. Diferența observabilă în spectru constă în faptul că cele mai intense

Scanned with OKEN Scanner

linii ale spectrului caracteristic nu dispar iar liniile difuze se vor găsi la unghiurile mari de difracție.

Cu ajutorul metodei comparației cu probe cunoscute, se poate deosebi o structură amorfă de cea a topiturii aceleiași substanțe. De asemenea se pot distinge stările sticloase și urmări procesul lor de îmbătrînire.

Dacă proba analizată prezintă un spectru caracteristic stării cristaline, adică prezintă linii clare la toate unghiurile, studierea spectrului ne oferă o serie de alte informații.

Fiecare substanță are o structură chimică diferită de toate celelalte și edificiul cristalin se va construi într-un mod aparte, deosebit de al tuturor celorlalte substanțe. Ca o consecință imediată este faptul că planele reticulare vor fi diferite, setul de valori $d$ calculat din spectru va fi caracteristic respectivei substanțe. Existența substanțelor izomorfe nu contrazice afirmațiile de mai sus. În acest caz este posibil ca valorile $d$ să fie practic identice, dar cel puțin cîteva linii vor avea intensități diferite sau vor avea cîteva valori puțin diferite.

Pe baza acestei proprietăți au fost întocmite o serie de tabele cu valorile $d$ a foarte multe substanțe minerale, naturale și sintetice.

Cu ajutorul acestor tabele sau cu cel al spectrelor unor substanțe cunoscute se caută să se identifice proba necunoscută.

Dacă între două combinații chimice, aparținînd aceluiași tip structural, considerate capete de serie, putem avea o trecere lentă prin înlocuirea unei părți din prima combinație cu o parte din a doua combinație, analiza roentgencristalografică poate sesiza aceasta din modificarea treptată a spectrului.

În cazul unei singure substanțe cristaline putem rezolva cu ajutorul analizei spectrului roentgen mai multe situații [112]:

a. Dacă compoziția chimică este cunoscută putem identifica eventualele stări polimorfe. Ex. $SiO_2$: $\alpha$ și $\beta$ cuarț, $\alpha$ și $\beta$ cristobalit, $\alpha$ și $\beta$ tridimit.

b. Dacă compoziția chimică este cunoscută doar calitativ, din analiza spectrului putem defini compoziția exactă, de exemplu $Cu_2O$ și $CuO$; $FeO$, $Fe_2O_3$ $\alpha$ sau $\gamma$, $Fe_3O_4$.

c. Un ultim caz este acela în care din structura chimică a probei este cunoscută doar prezența unui singur element, în general metalul. Analiza roentgen poate preciza dacă combinația metalului respectiv este oxid, hidroxid etc. și chiar modificația polimorfă prezentă.

În general cristalele au foarte rar o structură ideală. Ele prezintă o anumită variabilitate atît chimică cît și fizică, care se bazează pe o modificare, în limite mai mult sau mai puțin largi, a constituției atomare a cristalului. Cristalul prezintă un grad mai mare sau mai mic de dezordine în rețea. Asupra acestui aspect s-au făcut o serie de precizări în cap. 1, p.30–32. Toate variațiile datorite dezordinei duc la modificarea constantelor prin lărgirea sau strîmtarea rețelei, fără modificarea aspectului. Date complete de analiză chimică, densitate și spectru roentgen permit definirea tipului de dezordine și valoarea sa cantitativă.

Cu ajutorul unor măsurători cantitative, folosind anumite etaloane, de înnegrire și de îngroșare a liniilor, se poate determina mărimea microcristalelor dintr-un preparat în stare de pulbere.

Scanned with OKEN Scanner

Amestecul a două substanțe cristaline poate fi de asemenea determinat cu ajutorul spectrului roentgen, prin faptul că valorile *d* sînt caracteristice pentru fiecare substanță. Cazul cel mai simplu este cel în care spectrul fiecărei substanțe se cunoaște. Proporția cu care fiecare substanță participă la amestec este determinată din măsurarea intensității liniilor celor mai intense din fiecare spectru. În cazul unui amestec de două substanțe există un prag de recunoaștere sub care o substanță, chiar dacă este prezentă, nu mai poate fi înregistrată în spectru. Acest prag se situează între 1—10%, în funcție de substanță, de amestec, de condițiile de lucru etc. De exemplu: <2% Ni în NiO nu mai poate fi decelat; <3% NaCl în $CaCO_3$ etc.

Cu ajutorul analizei roentgencristalografice mai pot fi urmărite unele reacții chimice sau transformări de stare fizică.

Dintre reacțiile chimice care pot fi urmărite cu ajutorul acestei metode sînt și cele dintre două sau mai multe cristale cu formarea unuia sau a mai multor tipuri noi. De exemplu reacțiile de formare a oxizilor dubli.

În unele cazuri, în timpul unei reacții, structura partenerilor se schimbă brusc o dată sau de mai multe ori. În spectru nu se vor întîlni niciodată linii din două sisteme. În alte cazuri, liniile produșilor primari persistă pînă la totala lor transformare concomitent cu apariția de linii ale substanței nou formate. Unele reacții distrug complet edificiul cristalin primar și deabia după aceea are loc reacția cu formarea unei structuri cristaline noi. Intermediar apare o fază amorfă metastabilă [112].

La reacțiile în pulberi putem defini cu ajutorul analizei roentgen, făcută la intervale diferite de timp și temperatură: produsul nou, momentul în care apare și condițiile de apariție.

Pentru exemplificare redăm spectrele oxidului de nichel și ale oxidului de titan (rutil) determinate separat și spectrul produsului $NiO \cdot TiO_2$ obținut prin calcinarea celor doi oxizi, comparat și cu spectrul aceluiași produs obținut pe altă cale [58, 61]. Se poate observa clar apariția unei structuri noi, diferită de cea a substanțelor de plecare (fig. 40).

În cazul în care se urmărește obținerea unor oxizi dubli din două substanțe de plecare amestecate în diferite rapoarte, se poate determina cu ajutorul analizei roentgencristalografice care sînt combinațiile noi apărute sau dacă rezultă vreun amestec. Ca exemplu sînt date spectrele amestecurilor de hidroxizi de bismut și titan, în rapoarte de la 0 Bi : 10 Ti la 10 Bi : 0 Ti, calcinate la 700°. Pe marginea din dreapta a figurii 41 sînt trecute combinațiile care rezultă și care au fost identificate pe această cale [64, 76] (fig. 41).

În cazul în care raportul de amestecare este de 2 Bi : 3 Ti se obține o combinație, un oxid dublu $Bi_2Ti_3O_9$ cu o structură proprie. La fel în cazul rapoartelor 4 Bi : 3 Ti ($Bi_4Ti_3O_{12}$), 2 Bi : 1 Ti ($Bi_2TiO_5$) și 8 Bi : 1 Ti ($Bi_8TiO_{14}$).

Se poate stabili și structura noilor combinații în momentul în care există certitudinea că avem un individ chimic pur. Nu se recomandă încercări de calculare a parametrilor elementari ai unei substanțe în amestec. Pe lîngă faptul că pot să apară confuzii de atribuire a liniilor, se mai poate întîmpla ca prezența celui de-al doilea partener să deformeze rețeaua substanței cercetate.

Scanned with OKEN Scanner

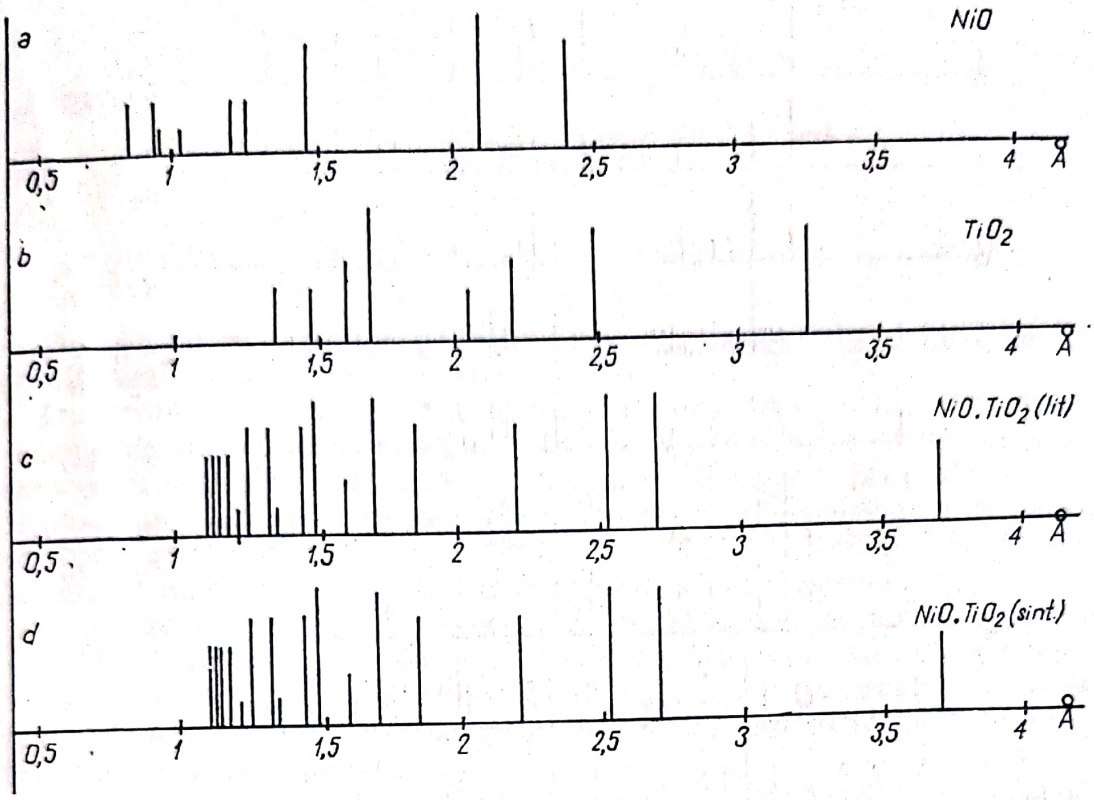



Fig. 40. — Spectre de raze X:
*a* — NiO; *b* — $TiO_2$; *c* — produsul reacției dintre NiO și $TiO_2$ (date literatură); *d* — a produsului rezultat prin piroliza coprecipitatelor de Ni-dimetilglioximă și $TiO_2$.aq.

Pentru calcularea parametrilor rețelei se utilizează formulele de mai jos, care dau relația dintre unghiurile de difracție θ și parametri [113].

*Sistemul cubic*:

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{h^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2).$$

*Sistemul tetragonal*:

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{h^2}{4a^2}(h^2 + k^2) + \frac{h^2}{4c^2}l^2.$$

*Sistemul hexagonal*:

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{h^2}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{h^2}{4c^2}l^2.$$

Pentru *sistemul romboedral* se utilizează aceeași formulă.

*Sistemul ortorombic*:

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{h^2}{4a^2}h^2 + \frac{h^2}{4b^2}k^2 + \frac{h^2}{4c^2}l^2.$$

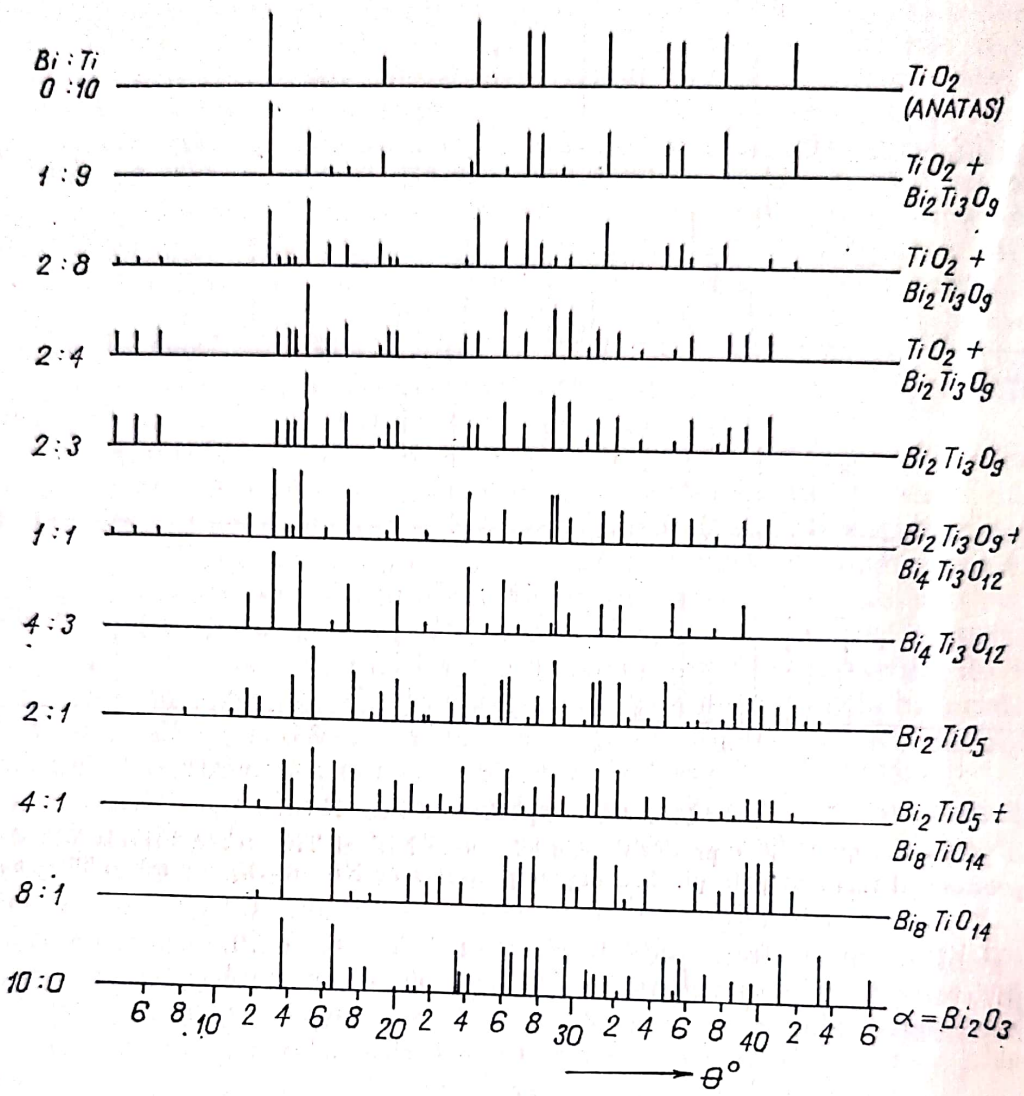



Fig. 41. — Spectre de raze X a produşilor obţinuţi prin piroliza la 700° a coprecipitatelor de hidroxizi de $Bi^{3+}$ şi $Ti^{4+}$, în diferite proporţii.

*Sistemul monoclin* :

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{h^2}{4a^2}\sin^2\beta h^2 + \frac{h^2}{4b^2}k^2 + \frac{h^2}{4c^2}\sin^2\beta - \frac{h^2\cos\beta}{2ac\sin^2\beta}hl.$$

*Sistemul triclin* :

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{h^2}{4}(h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2kl\,b^*c^*\cos\alpha^* +$$

$$+ 2hl\,c^*a^*\cos\beta^* + 2hk\,a^*b^*\cos\gamma^*),$$

$$a^* = \frac{bc}{V}\sin\alpha; \qquad \cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma},$$

$$b^* = \frac{ca}{V}\sin\beta; \qquad \cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha},$$

$$c^* = \frac{ab}{V}\sin\gamma; \qquad \cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta},$$

$$V = abc(1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{1/2}.$$

Determinarea sistemului cristalin și a parametrilor rețelei se face după metodele analitice sau grafice cunoscute [111, 113].

În anumite cazuri se pot face și determinări cantitative pentru unele specii cristaline. Principiul determinărilor cantitative constă în măsurarea intensității radiațiilor difractate care sînt proporționale cu cantitatea unei anume faze cristaline. De fapt se urmărește intensitatea uneia sau a cîtorva linii dintre cele mai intense și care nu suferă eventuale suprapuneri cu liniile altei faze cristaline din amestec.

Intensitatea liniilor depinde și de tehnica de preparare a probei, de modul de înregistrare sau prelucrare a filmului, respectiv de viteza de înregistrare a difractometrului. Pentru a avea reproductibilitate este necesar ca toate condițiile tehnice de lucru să fie riguros respectate pentru toate probele și etaloanele.

Relația matematică care stă la baza determinărilor cantitative, dată de Alexander și Klug [114], este următoarea:

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\varphi_1[(x_1 M_1) + (1 - x_1) M_M]},$$

unde $I_1$ este intensitatea unei linii de difracție a substanței cristaline de dozat, $x_1$ concentrația masică în eșantionul analizat, $\varphi_1$ masa volumetrică a constituentului de dozat, $M_1$ coeficientul de absorbție masică a constituentului de dozat, $M_M$ coeficientul de absorbție masică a matricei (restul amestecului în care este prins constituentul de dozat), $k_1$ constantă care depinde de structura constituentului de dozat și de instalația tehnică.

Practic se lucrează cu metoda standardului intern, metoda diluției sau a adiției și compararea [110, 111].

## IV. 5. METODELE DE ANALIZĂ ELECTRONOGRAFICĂ ȘI NEUTRONOGRAFICĂ

Determinarea structurii cristalelor cu ajutorul metodei roentgencristalografice impune ca acestea să aibă dimensiuni cuprinse între limite bine precizate. Pentru tehnicile care folosesc monocristale, acestea trebuie să fie de minimum 0,1 mm și să nu depășească 1—2 mm. Substanțele micro- sau criptocristaline nu pot fi determinate decît cu metoda pulberilor. Rezultatele nu vor fi bune dacă dimensiunile cristalelor sînt mai mari de $10^{-3}$ cm sau mai mici de $10^{-5}$ cm. Chiar respectîndu-se toate condițiile unei bune analize roentgencristalografice cu metoda pulberilor uneori

Scanned with OKEN Scanner

este foarte greu, dacă nu imposibil, să se calculeze parametrii unor substanţe care cristalizează în sistemele cu simetrie joasă (sist. monoclin şi triclin).

În aceste cazuri se poate folosi cu succes metoda difracţiei electronice ca şi cea a difracţiei neutronice.

IV.5.1. *Metoda electronografică* [115, 116]. Un electron în mişcare prezintă atît proprietăţi corpusculare cît şi ondulatorii la fel ca o radiaţie electromagnetică. Electronul are deci asociată o undă, unda de Broglie, a cărei lungime de undă $\lambda$ se poate calcula din relaţia:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

unde $h$ este constanta lui Planck, $m$ masa electronului, iar $v$ viteza electronului.

Dacă un fascicul de electroni va avea o lungime de undă potrivită, la interacţiunea sa cu o structură cristalină se va obţine acelaşi fenomen de difracţie ca şi în cazul razelor X. Mecanismul intim al reflexiei diferă. Electronii sînt difuzaţi de cîmpul electrostatic al nucleelor, pe cînd razele X sînt difuzate de învelişul electronic al atomilor. În rest fenomenul este identic şi tot ceea ce s-a spus despre difracţia razelor X este valabil şi pentru difracţia fasciculelor de electroni.

Aparatul utilizat pentru obţinerea electronogramelor se numeşte electronograf sau difractograf de electroni. Practic electronograful este un microscop electronic posedînd cîteva anexe care să permită obţinerea de fascicule de electroni de aceeaşi viteză şi într-un domeniu bine precizat de viteze, respectiv lungimi de undă, un sistem de obţinere şi unul de înregistrare adecvat.

În prima etapă a determinării aparatul este folosit ca microscop electronic cu ajutorul căruia se caută un cristal de dimensiuni de ordinul a cîtorva microni şi se obturează restul preparatului. Apoi cu un fascicul de electroni avînd aceeaşi lungime de undă, cuprinsă între 1—2 Å, se face înregistrarea spectrului de difracţie [2].

Se caută să se facă determinarea avînd una din axele cristalului în planul probei, ceea ce uşurează mult calcularea parametrului elementar corespunzător. Prin înclinarea probei se caută pe rînd să se facă înregistrări cu celelalte axe în plan şi să se determine ceilalţi parametri. În general, la calcule se procedează ca în cazul analizei roentgencristalografice cu monocristal rotitor.

Dimensiunile mici ale cristalelor pe care se fac determinările elimină necesitatea de a se căuta obţinerea de cristale de dimensiuni mai mari, aşa cum este necesar în analiza roentgencristalografică.

O serie de impedimente de ordin tehnic şi practic, în special faptul că fasciculele de electroni nu pot pătrunde prea adînc în materie, aşa cum este cazul razelor X, fac ca metoda electronografică să fie o metodă de completare a metodei roentgencristalografice.

Difracţia electronică poate fi utilizată cu succes în studiul suprafeţelor.

Scanned with OKEN Scanner

Datorită faptului că metoda, cu unele perfecţionări tehnice, poate analiza cristale de dimensiuni foarte mici, ea poate fi utilizată şi pentru următoarele scopuri :

— se pot identifica fazele aflate în cantitate foarte mică într-un amestec ;

— forma unui cristal slab dezvoltat poate fi comparată cu celula elementară respectivă, stabilindu-se şi etapele de creştere ;

— în materialele policristaline pot fi trasate unele celule elementare provizorii care să ajute la stabilirea structurii ;

— absenţa sau prezenţa sistematică a unor reflexii poate da indicaţii asupra grupei spaţiale ;

— se pot măsura intensităţi de difracţie pentru feţe sau plane reticulare care nu se pot înregistra cu metoda roentgencristalografică a pulberilor microcristaline.

IV.5.2. *Metoda neutronografică* [117]. Un fascicul de neutroni în mişcare, la fel ca în cazul unui fascicul de electroni, este însoţit de o undă care poate avea o lungime asemănătoare distanţelor interatomice în molecule şi cristale.

La impactul unui fascicul de raze neutronice cu un cristal se va produce acelaşi efect de difracţie ca şi în cazul razelor X sau fasciculelor de electroni.

Aşa după cum se ştie, neutronul posedă un moment magnetic propriu şi este neutru din punct de vedere electric. Din această cauză difracţia neutronilor are un mecanism diferit de cel al difracţiei X sau al difracţiei de electroni. La baza acestui mecanism avem de fapt două fenomene de difracţie : difracţie nucleară şi cea magnetică.

Difracţia nucleară are loc prin difuzia neutronilor pe nuclee, cu precizarea că în cazul substanţelor magnetice (elementele de tranziţie) şi electronii joacă un rol însemnat. Puterea de reflexie a nucleelor, în cazul difracţiei cu neutroni, nu depinde de numărul de ordine $z$ sau de masa nucleului. De exemplu şi hidrogenul are o putere de reflexie neutronică comparabilă cu cea a atomilor mai grei şi poate fi astfel identificat în reţelele cristaline.

Difracţia magnetică este cauzată de interacţiunea momentului magnetic al neutronilor cu momentul magnetic permanent al atomilor sau ionilor.

În cazul atomilor care au moment magnetic diferit de zero există o difuzie suplimentară a neutronilor marcată prin creşterea intensităţii unor reflexii sau prin apariţia unor reflexii proprii diferite.

Difuzia magnetică permite studii asupra proprietăţilor paramagnetice, feromagnetice sau antiferomagnetice ale substanţelor.

Difracţia de neutroni a pus în evidenţă faptul că există o diversitate mult mai mare de structuri magnetice decît se presupunea. Aşa s-a ajuns la concluzia că există, la fel ca la structurile cristaline, „celule magnetice elementare" prin a căror repetare se generează întregul cristal magnetic. Din cauză că atomii dintr-o celulă cristalină pot fi echivalenţi sau neechivalenţi din punct de vedere magnetic, celula elementară magnetică poate să aibă aceleaşi dimensiuni ca şi cea cristalină sau să depăşească aceste dimensiuni. Raportul de depăşire va fi totdeauna un număr întreg.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu în cazul MnO celula magnetică depășește ca dimensiuni celula cristalină de opt ori.

Metoda neutronografică poate fi folosită cu succes și în cazul oxizilor dubli, din care mulți posedă sau obțin în momentul formării, proprietăți magnetice.

## IV. 6. ANALIZA SPECTRALĂ ÎN VIZIBIL, ULTRAVIOLET ȘI INFRAROȘU

Spectroscopia, conform definiției clasice celei mai generale, se ocupă cu cercetarea spectrelor, adică a imaginilor obținute prin mijloace adecvate și rezultate din interacțiunea radiației electromagnetice cu substanța [118]. Ca rezultat al acestei interacțiuni este faptul că energia, care se manifestă ca radiație electromagnetică, este absorbită sau emisă de substanță în cantități discontinue (discrete) numite cuante de energie.

Undele electromagnetice sînt caracterizate prin frecvență, $\gamma$ și lungime de undă, $\lambda$. Produsul acestor valori, pentru o undă dată, este constant și în cazul propagării în vid, egal cu viteza luminii.

În funcție de lungimea de undă și de frecvență, radiațiile electromagnetice au fost împărțite în mai multe regiuni spectrale: radiații $\gamma$, radiații X, ultraviolete, vizibile, infraroșu, microunde, radiounde, așa cum se poate vedea în figura 42.

Cu cît lungimea de undă este mai mică, cu atît energia cuantei respective este mai mare. S-a arătat, în paragraful 4.4, că energia radiațiilor X este de ordinul de mărime al energiei de legătură a electronilor de pe stratele interne ale atomilor. În tabela 23 sînt date energiile unora dintre radiațiile de mai sus în funcție de lungimea de undă [3].

Putem să imaginăm masa unui atom ca fiind concentrată într-un singur punct material. Spre deosebire de atom, molecula reprezintă un sistem mai complex în care masa este repartizată practic în nucleele atomilor componenți considerate ca puncte materiale. Molecula va poseda mai multe centre de greutate și energetice. Aceasta conferă moleculei un număr mai mare de grade de libertate de mișcare. Molecula poate executa mișcări de translație față de celelalte molecule, deci posedă o

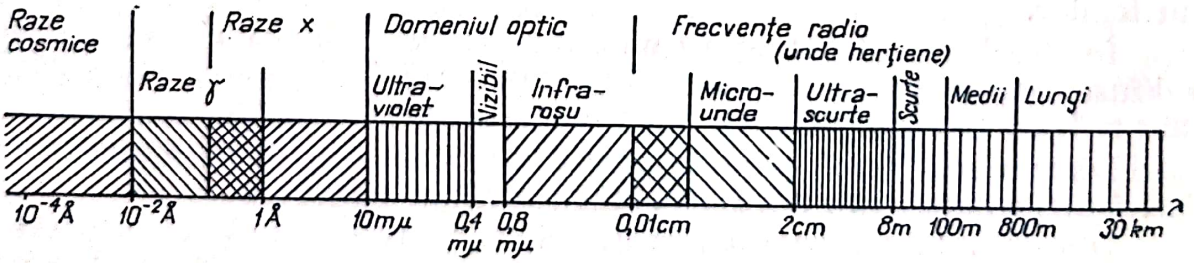



Fig. 42. — Spectrul electromagnetic.

energie cinetică ($T$). De asemenea, față de un sistem propriu de coordonate, molecula se poate roti cu anumită energie de rotație ($E_r$). Atomii din edificiul molecular pot să se deplaseze unii față de ceilalți, în jurul unor poziții de echilibru, fără ca edificiul să se distrugă. Sînt mișcări

*Tabela 23*

**Lungimi de undă și energii pentru diferite regiuni spectrale**

| Regiunea spectrală | λ | $E$ (kcal/mol) |
|---|---|---|
| UV de vid | 1000 Å | 286 |
| UV de vid | 1500 Å | 193 |
| UV | 2000 Å | 140 |
| Limita UV-vizibil | 4000 Å | 71 |
| Galben | 5700 Å | 50 |
| Limita roșu a vizibilului | 8000 Å | 35,8 |
| IR apropiat | 100 Å=1 μ | 28,6 |
| IR depărtat | 100 μ | 0,286 |
| Microunde | 1000 μ = 1 cm | 0,00286 |

de vibrație care au loc cu o anumită energie de vibrație ($E_v$). Pe lîngă acestea, există o serie de deplasări ale electronilor pe diferitele nivele energetice ale orbitalilor moleculari care au loc datorită energiei electronice ($E_e$).

Energia totală a unei molecule va fi suma energiilor sale electronică $E_e$, de vibrație $E_v$, de rotație $E_r$ și de translație $T$:

$$E = E_e + E_v + E_r + T.$$

Energia de translație sau cinetică are un caracter continuu, nu poate fi cuantificată și nu se manifestă în spectre.

Prin urmare, prin absorbirea unui foton, cuantă de energie, o moleculă poate suferi trei tipuri de variații ale energiei sale și anume: variația energiei de rotație, a energiei de vibrație sau a energiei electronice. Natura schimbării nivelelor de energie este în funcție de energia fotonului incident [3, 119].

Energia necesară pentru a produce variații în starea de rotație a moleculei, adică o tranziție între două nivele energetice de rotație este foarte mică, de ordinul $10^{-2}$—$10^{-3}$ kcal/mol. Aceste energii corespund energiilor microundelor (vezi tabela 23). Pentru a produce variații în starea de vibrație a moleculei, energia necesară este de ordinul a cîtorva kcal/mol. Aceste energii corespund regiunii spectrale din infraroșu (tabela 23). Pentru producerea unei tranziții la nivelul electronic al moleculei, saltul unui electron din starea fundamentală pe un orbital de energie mai mare, sînt necesare energii mai mari, de ordinul 35—150 kcal/mol. Aceste energii corespund regiunii vizibile și ultraviolete a spectrului (tabela 23). În cazul unor tranziții în care intervin nivele superioare de energie, apar simultan tranziții în care intervin nivele inferioare.

O tranziție de vibrație este totdeauna însoțită de tranziții de rotație, fiecare manifestîndu-se prin cîte o linie spectrală. Din cauza numărului mare al acestor tranziții și a apropierii dintre ele, în spectru se contopesc sub forma benzilor caracteristice ale spectrelor în infraroșu. Prin urmare acestea sînt spectre de vibrație-rotație.

Tranzițiile electronice vor fi însoțite atît de tranziții de vibrație cît și de rotație. Spectrul rezultant, electronic-vibratoriu-rotatoriu, va fi alcătuit din benzi largi în care uneori se disting o serie de maxime.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste fenomene stau la baza analizelor spectrofotometrice în vizibil, ultraviolet și infraroșu.

Un spectru de absorbție al unei substanțe se obține înscriind pe un grafic variația unei mărimi ce caracterizează absorbția luminii (extincție $E$, coeficient de extincție $\varepsilon$ sau raportul $I_0/I$) în funcție de lungimea de undă a fasciculului incident. În spectre vor apărea minime și maxime, acestea din urmă fiind numite benzi de absorbție. În unele cazuri benzile principale prezintă mai multe maxime înguste „structura fină".

Aparatura utilizată este, din punct de vedere constructiv, de tipuri diferite, în funcție de regiunea spectrală pe care o studiază.

În principiu o radiație de o anumită lungime de undă trece prin substanța analizată și la ieșire este măsurată intensitatea rămasă. Dacă substanța analizată nu absoarbe această radiație, intensitatea fasciculului emergent va fi practic identică cu cea a fasciculului incident. Variindu-se lungimea de undă a fasciculului incident, radiații de anumite lungimi de undă vor fi absorbite mai mult sau mai puțin intens și va apărea o așa-numită bandă de absorbție.

Pentru a putea produce și înregistra aceste fenomene, aparatele, spectrofotometrele, cuprind în principiu următoarele părți : sursă luminoasă (vizibil, UV sau IR), monocromator, port-probă, detectorul radiației emergente, dispozitiv de măsurat și înregistrat efectele. Schema unui spectrofotometru este prezentată în figura 43.

IV.6.1. *Analiza spectrelor electronice prin reflexie.* Substanțele care constituie materia primă în sinteza oxizilor dubli, cît și aceștia, sînt corpuri opace, netransparente, care nu pot fi analizate cu ajutorul metodelor clasice spectrofotometrice prin transmisie. Metoda care se poate aplica în acest caz este metoda spectrofotometrică în reflexie difuză [120].

Energia electromagnetică radiantă, sub formă de radiații vizibile, UV sau IR, este reflectată de suprafețele netede ale substanțelor solide.

În cazul reflexiei unei radiații pe suprafața unui corp distingem două procese diferite. Primul este un proces tip de oglindire, adică de reflexie în înțelesul clasic al opticii geometrice. Al doilea proces este cel al reflexiei difuze. Mecanismul acestui proces este explicat în două moduri. Ar fi, după una din explicații, un proces simplu de reflexie pe o suprafață

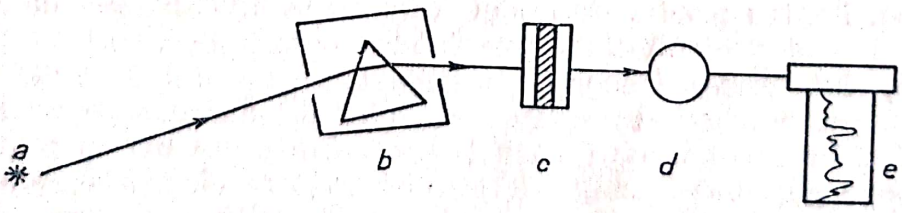



Fig. 43. — Schema unui spectrofotometru.

cu multe neregularități, ceea ce face ca radiațiile reflectate să se distribuie statistic în toate direcțiile. Al doilea mod de explicare presupune că radiația incidentă pătrunde în interiorul substanței la o anumită adîncime și acolo prin reflexii multiple pe fețele diferitelor particule constitutive este dirijată din nou în afară dar, la fel ca mai sus, în toate direcțiile

posibile. În realitate probabil că se manifestă ambele procese avînd ca rezultantă reflexia difuză.

Una din valorile care se măsoară în acest caz este așa-numita „putere de reflexie" $R$ care reprezintă raportul dintre intensitatea radiației reflectate $I$ față de intensitatea radiației incidente $I_0$:

$$R = I/I_0.$$

Valoarea lui $R$ pentru o substanță oarecare se va găsi între zero și unitate: $0 < R < 1$.

Notația se poate face și procentual, așa de exemplu dacă $R = 1$ notația este 100 $R$, sau pentru $R = 0{,}5$ vom avea 50 $R$.

Puterea de reflexie a unui proces de oglindire este adesea cunoscută și sub numele de „reflectivitate". Termenul de reflectanță se referă la radiația difuză reflectată.

În cazul unor determinări cantitative prelucrarea rezultatelor se face cu ajutorul unui aparat de analiză matematică, foarte complicat în anumite cazuri.

Reflexia normală de oglindire poate avea loc, într-o anumită măsură, pe toate suprafețele care constituie limitele unei faze condensate, dar se manifestă cu precădere de pe suprafețele așa-numite lucioase.

Sînt destul de rare cazurile în care intensitatea fasciculului reflectat este la fel de mare ca intensitatea fasciculului incident, adică cazurile în care $R = 1$. De cele mai multe ori o parte din energia fasciculului incident se pierde. Această pierdere are loc în mai multe feluri.

În primul rînd un fragment din fasciculul incident își continuă drumul în interiorul substanței pe care cade. Direcția de propagare se va modifica datorită fenomenului cunoscut de refracție (fig. 44).

Legile de propagare ale radiațiilor electromagnetice arată că viteza unei unde plane într-un mediu material dat va fi diferită de viteza undei în vid. Raportul dintre viteza undei în vid și cea în mediul material considerat se numește indicele de refracție absolut $n$. În cazul analizat fasciculul venind din aer, cu indicele de refracție $n_1$ și sub unghiul de incidență $\theta_i$ față de normala la suprafață, va întîlni un mediu solid cu un indice de refracție $n_2$ în care se va deplasa cu un unghi modificat $\theta_t$. Conform legii lui Snell vom avea:

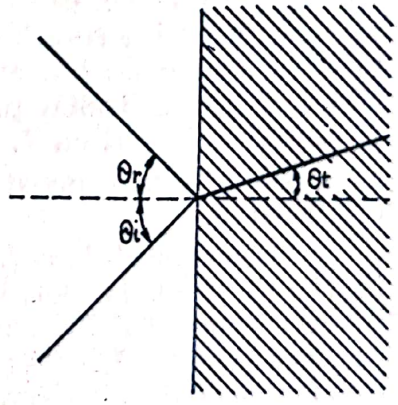


Fig. 44. — Reflexie și refracție.

$$n_1 \sin\theta_i = n_2 \sin\theta_t.$$

Pentru ca ecuația lui Snell să fie satisfăcută și deoarece $n_2$ este mai mare decît $n_1$, $\theta_t$ va fi mai mare decît $\theta_t$.

În al doilea rînd o parte din energia fasciculului va fi absorbită de substanță provocînd tranziții electronice. Aceste tranziții fiind cuantificate, numai radiațiile de anumite lungimi de undă vor fi absorbite.

Scanned with OKEN Scanner

Fasciculul reflectat va prezenta benzi de absorbție la acele lungimi de undă. Fenomenul de absorbție care are loc se supune legii lui Lambert.

Fenomenul de reflectare a unui fascicul pe suprafețele așa-numite mate este mai complex. O suprafață mată este, din punctul de vedere al structurii sale fizice, fie formată dintr-un conglomerat de particule, cum ar fi o plăcuță de pulbere presată, fie dintr-o suprafață continuă dar neregulată. Pe o astfel de suprafață apare fenomenul de reflexie difuză.

Reflexia difuză se deosebește de reflexia de oglindire, în sensul că ea depinde mult mai direct de natura particulară a substanței considerate. Radiația reflectată de astfel de medii este privită în general ca fiind constituită din două părți distincte. Prima parte ar fi cauzată de reflexia de oglindire, iar a doua ar fi reflexia difuză, ale căror mecanisme au fost prezentate mai sus. Radiația difuză va suferi o absorbție parțială în drumul spre ieșire și o dispersare multiplă pe suprafețele particulelor individuale din care este compusă proba. Atenuarea intensității părții difuze a reflexiei ca urmare a absorbției este dată de legea Bougouer-Lambert:

$$I = I_0 \exp [-\varepsilon' \bar{d}],$$

unde $I$ este intensitatea fasciculului difuzat, $I_0$ intensitatea fasciculului incident, $\varepsilon'$ coeficientul de extincție molar, iar $\bar{d}$ grosimea medie a stratului străbătut înainte de întoarcere.

În cazul radiației difuze intervine și un coeficient de dispersare $S$, care depinde de natura, mărimea și numărul particulelor sau fațetelor din care este formată suprafața mată studiată.

Din cele de mai sus rezultă că, și în cazul substanțelor opace, se poate determina spectrul tranzițiilor electronice. Trebuie însă să se țină seama de fenomenele care apar și care sînt diferite de cele din cazul soluțiilor sau corpurilor transparente la care absorbția se determină direct.

Au fost date o serie de ecuații în care se ține seama mai mult sau mai puțin riguros de toți factorii care intervin.

În practică se măsoară foarte rar puterea de difuzie absolută. Măsurătorile se fac de obicei prin comparație cu un standard alb, cum ar fi MgO, $MgCO_3$, $BaSO_4$ pentru care coeficientul de absorbție este zero și $R$ considerat egal cu 1.

Păstrîndu-se constanți o serie de factori, se pot face și determinări cantitative.

Experimental se folosește aparatura standard de spectrofotometrie în vizibil și ultraviolet, la care în locul cuvelor se instalează un dispozitiv pentru probe solide. Probele sînt sub formă de plăcuțe sau pastile de pulberi presate. În cele mai perfecționate aparate, pentru a mări eficiența determinărilor se utilizează o sferă integratoare Ulbrich, în care se montează proba și martorul.

Pentru obținerea de rezultate reproductibile este necesar ca probele să aibă aceeași granulație și aceeași densitate, respectiv să fie măcinate, cernute și presate la fel. În acest mod se elimină practic coeficientul de dispersare $S$.

Absorbția fiind sensibilă chiar la schimbări mici cantitative, metoda poate fi folosită cu succes în urmărirea unei reacții în stare solidă. Se iau

probe la diferite temperaturi și durate de încălzire. Datele cantitative pot fi folosite și pentru calcule cinetice.

Apariția unei faze noi într-un amestec, respectiv în cazul nostru a oxidului dublu, va duce la modificări în curba de absorbție și va putea fi sesizată cu ajutorul acestei metode.

Nefiind dependentă de structura cristalină, cu ajutorul acestei metode se poate determina apariția de compuși noi, chiar și în produși în stare amorfă, sticlă. Din acest punct de vedere completează metoda roentgencristalografică.

IV.6.2. *Analiza spectrală în infraroșu.* Așa după cum s-a arătat, edificiul moleculei nu este un ansamblu rigid, care nu mai prezintă nici o mișcare în interior. Atomii din interiorul unei molecule oscilează, vibrează unii față de alții și față de așa-numite poziții de echilibru. Aceste vibrații posedă un anumit nivel de energie, care este echivalent cu nivelul de energie al radiațiilor electromagnetice din domeniul infraroșu. Prin urmare, tranzițiile între nivelele de vibrație ale moleculelor pot fi înregistrate spectral în regiunea infraroșu [119].

Moleculele biatomice constituie cele mai simple modele pentru studiul teoretic al mișcărilor de rotație și vibrație moleculară.

În moleculele biatomice este posibilă o vibrație de un singur fel, aceea în care atomii se apropie și se depărtează unul de altul oscilînd în jurul unei poziții de echilibru. Între atomi avem o distanță de echilibru la care energia potențială este minimă. Orice deplasare a atomilor față de distanța de energie minimă mărește energia potențială a moleculei și determină apariția unei forțe elastice de revenire $P$, care tinde să readucă atomii la poziția de echilibru sau de energie minimă. Este o mișcare asemănătoare unui pendul mecanic. După legea oscilatorului armonic forța de revenire este proporțională cu deplasarea atomilor de la poziția de echilibru :

$$P = fx,$$

unde $x$ este distanța in cm, iar $f$ constanta de forță în dine/cm.

Constanta de forță reprezintă forța de revenire raportată la unitatea de lungime a deplasării.

Într-un oscilator armonic avem o vibrație fundamentală cu o anumită frecvență $\nu$ a oscilației redată de expresia :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}},$$

unde $m$ este masa redusă a celor doi atomi. Frecvența vibrației este cu atît mai mică cu cît masa atomilor este mai mare și cu atît mai mare cu cît constanta de forță $f$ a legăturii chimice este mai mare. Constanta de forță variază în același sens cu energia de legătură dintre atomi, dar nu se confundă cu ea.

Vibrațiile atomilor în molecule sînt cuantificate. Energia de vibrație a unui oscilator molecular armonic nu poate adopta decît anumite valori ce satisfac ecuația :

$$E_v = h\nu(v + 1/2),$$

unde $v$ reprezintă numerele cuantice de vibrație ($v = 0, 1, 2, 3\ldots$).

Scanned with OKEN Scanner

Vibrația fundamentală corespunde tranziției de la $v = 0$ la $v = 1$. În spectru apar și benzi corespunzînd unor armonice superioare, respectiv unor tranziții de la $v = 0$ la $v = 2$, de exemplu.

Spectrele moleculelor poliatomice sînt mult mai complicate deoarece apar multiple posibilități de vibrație și rotație ale atomilor sau ale unor grupe de atomi în moleculele respective.

Interacțiunea radiațiilor cu substanța, care se manifestă prin absorbție sau emisie de energie, nu este posibilă decît dacă este însoțită de o variație a momentului electric de dipol. Sînt deci active în infraroșu numai acele vibrații sau rotații moleculare care duc și la o modificare a momentului electric de dipol.

Moleculele biatomice compuse din doi atomi identici, cum sînt $H_2$, $O_2$, $N_2$, nu prezintă absorbție în infraroșu, pentru că vibrațiile atomilor din aceste molecule nu produc o variație a momentului electric.

O moleculă compusă din $n$ atomi poate efectua $3n-6$ vibrații sau dacă molecula este liniară, $3n-5$ vibrații. Fiecare vibrație are o frecvență proprie și poate fi excitată de o radiație infraroșie de frecvență corespunzătoare. Este posibil să se atribuie fiecărei frecvențe, observate în spectrul unei molecule, o anumită vibrație a atomilor din acea moleculă.

Sînt posibile vibrații de întindere sau de valență, cu lungirea sau scurtarea distanței dintre atomi și vibrații de deformare, care modifică unghiul de valență.

La atribuirea diferitelor benzi din spectrul diferitelor vibrații intervin considerații de simetrie și frecvență.

S-a stabilit că de fapt fiecare tip de legătură se manifestă prin una sau mai multe benzi, care nu sînt decît puțin influențate de restul atomilor sau de alte legături din moleculă.

Spectrele în infraroșu pot servi pentru a recunoaște prezența anumitor atomi și a naturii legăturii dintre ei într-o moleculă.

Fiecare substanță posedă un spectru caracteristic deosebit de al oricărei alte substanțe. Pe această bază se pot face identificări de substanțe necunoscute.

Măsurarea intensității benzilor sau numai a unora mai caracteristice permite și determinări cantitative. În cazul analizei cantitative este valabilă legea lui Lambert-Beer. Precizia analizei nu este prea ridicată și se recomandă utilizarea ei numai în cazul unei proporții mai mari din substanța determinată astfel.

Studiul frecvențelor de vibrație moleculară permite aprecierea, în multe cazuri cu mare precizie, a forțelor de legătură interatomică și a căldurilor de disociere, iar frecvențele de rotație permit calcularea distanțelor intermoleculare, deci cunoașterea geometriei moleculare.

Frecvențele de vibrație ale legăturilor cu caracter esențial ionic sînt foarte scăzute și nu dau naștere la benzi caracteristice în infraroșu.

Principiul constructiv al spectrofotometrelor în infraroșu este, cu unele adaptări, cel general. Schema unui astfel de spectrofotometru este cea din figura 45.

Diferit de cazul spectrofotometrelor din vizibil și ultraviolet, monocromatorul este plasat după cuva cu proba.

Ca surse de radiație în infraroșu se folosesc: lampa Nernst, sursa Globar (vergea de carbură de siliciu), diferite rezistențe ceramice și altele.

Scanned with OKEN Scanner

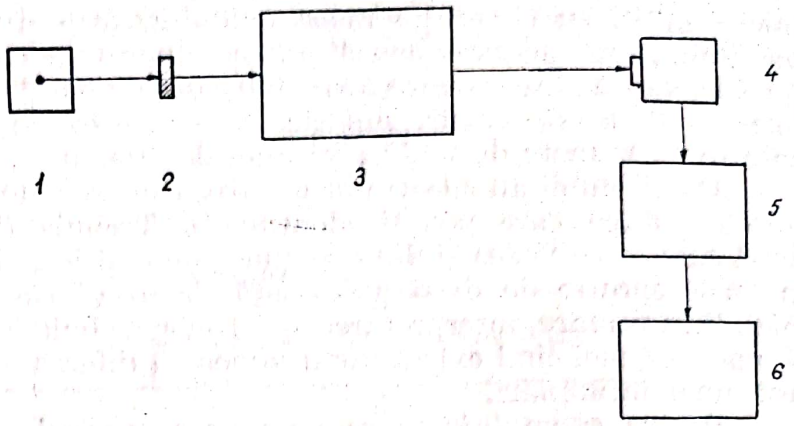



Fig. 45. — Schema de principiu a unui spectrofotometru în infraroșu: 1 — sursă; 2 — proba; 3 — monocromator; 4 — receptor termic; 5 — amplificator; 6 — înregistrator.

După ce traversează substanța de cercetat, fasciculul de radiații emis de sursă trebuie să fie analizat calitativ și cantitativ.

Substanța analizată se află sub formă de soluție într-un solvent adecvat sau sub formă de substanță solidă într-o pastilă de bromură de potasiu.

Analiza calitativă și cantitativă a fasciculului emergent este asigurată de monocromator. Fasciculul emergent este paralelizat de un colimator și apoi este dispersat de o prismă specială sau de o rețea de difracție. Cele mai utilizate prisme sînt cele de LiF, $CaF_2$, NaCl, KBr și CsBr. Radiația dispersată după lungimea de undă trece în sistemul de detectare care poate fi termoelement, bolometru sau receptor pneumatic. Curentul electric pe care îl naște radiația în detector este amplificat și înregistrat grafic în modul cunoscut.

Pe graficele de înregistrare pe ordonată se înregistrează, după tipul aparatului, transmisia sau absorbția în procente, absorbanța sau coeficientul molar de extincție. Pe abscisă se înregistrează lungimile de undă $\lambda$ sau numărul de undă $\nu$. Pentru lungimile de undă unitatea de măsură este micronul $\mu$, iar pentru numărul de undă $cm^{-1}$.

Metoda spectrometriei în infraroșu prezintă o serie de avantaje:

— metoda se poate aplica indiferent de structura sau textura substanței examinate;

— culoarea probei nu are importanță;

— se folosește nedistructiv o cantitate foarte mică de substanță;

— durata determinării este scurtă;

— fenomenele de fluorescență nu influențează.

Așa după cum s-a arătat, cu ajutorul spectrometriei în infraroșu pot fi identificate și dozate practic toate substanțele. Pe lîngă aceasta analiza în infraroșu mai poate sesiza, în cazul substanțelor în stare solidă, unele modificări în ceea ce privește starea de ordonare internă. Stările vitroase prezintă de asemenea grade diferite de ordonare, care pot fi identificate cu această metodă.

Metoda este suficient de sensibilă ca să diferențieze modificările de coordinare cum ar fi $AlO_6$ și $AlO_4$ sau $TiO_4$ și $TiO_6$.

În cazul oxizilor se înregistrează cel puțin o bandă de absorbție relativ puternică datorită vibrației legăturii metal-oxigen. Banda se deplasează spre lungimi de undă mari ($\mu$), respectiv spre numere de undă

mici ($cm^{-1}$), cu cît crește masa oxidului, respectiv greutatea molară a metalului. Din această cauză adesea aparatele comerciale comune, cu un domeniu de înregistrare între 400 sau 700 $cm^{-1}$ și 4000 $cm^{-1}$ nu pot fi folosite. În aceste cazuri sînt necesare aparate care să poată înregistra spectre cu numere de undă mai mici de 400 $cm^{-1}$, pînă la 50—70 $cm^{-1}$.

Oxizii dubli au spectre în infraroșu diferite de cele ale oxizilor componenți, după care pot fi identificați. Trebuie făcută precizarea, așa după cum se va vedea și din exemplele de mai jos, că diferențele care apar în unele spectre de oxizi dubli față de oxizii simpli inițiali sînt foarte mici. Prin urmare, interpretarea spectrelor trebuie făcută cu multă atenție și numai atunci cînd există certitudinea că diferențele apărute nu se datoresc unei întîmplări.

Pentru exemplificare se va prezenta cazul formării manganitului de nichel din oxid de nichel și oxid de mangan. În tabela 24 sînt trecute maximele benzilor de absorbție ale amestecului de oxizi nereacționați și cele ale oxidului dublu, manganitul de nichel, format în urma calcinării [121].

*Tabela 24*

**Spectrele în IR ale manganitelor de nichel și de cupru**

| Substanța analizată | Benzile de absorbție în IR ($cm^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|---|
| $NiO + Mn_2O_3$ | 963,4 } dublet<br>921,7 } intens | 833,3 mediu cu umăr | 571,4 mediu, largă | 467,1 {473 / 458 foarte intensă, largă |
| $NiMn_2O_4$ | 947,9±26 slabă, largă | — | 578,1 intensă, umăr | 465,3 {473,0 / 457,9 f. intensă, largă |
| $CuO + Mn_2O_3$ | 988,1 } dublet<br>927,6 } intens | 845,3 slabă | 554,4 {578,0 / 530,8 dublet, mediu | 466,2 {479,4 / 457,9 f. intensă, largă |
| $Cu_2Mn_2O_4$ | 0,41,6±17,4 slabă, largă | 858,4 f. slab | 578,0 } triplet<br>552,5 } slab și<br>530,8 } larg | 465,3 intens umăr |

După cum se poate vedea, dubletul de la 942,6 $cm^{-1}$ (medie) intens s-a transformat într-o bandă lată de intensitate mică. Banda de la 833,3 $cm^{-1}$ dispare și banda de la 571,4 $cm^{-1}$ își modifică puțin poziția crescînd în intensitate. Diferențierea este mică și nu se află prea departe de limita de erori admise.

Înlocuirea izomorfă a unuia din metale nu produce totdeauna modificări în spectru. Așa de exemplu, în tabela 25 sînt date lungimile de absorbție în infraroșu ale unei serii de ferite, de tipul $MFe_2O_4$, unde $M = Co^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Mn^{2+}$ și $(Ni^{2+}_{0,3}Zn^{2+}_{0,7})$. Structura de ferită le conferă un spectru foarte asemănător.

După cum se vede, spectrele sînt asemănătoare, dar maximele benzilor au poziţii diferite care permit, cu unele precauţiuni, identificarea lor.

Analiza spectrală în infraroşu poate fi folosită, la fel ca analiza termică şi analiza roentgencristalografică, la urmărirea procesului de formare a oxizilor dubli în funcţie de temperatură.

*Tabela 25*

**Spectre în IR ale citorva ferite[115]**

| Substanţa | $\nu_1$(cm$^{-1}$) | $\nu_2$ (cm$^{-1}$) | Alte benzi |
|---|---|---|---|
| $CoFe_2O_4$ | 575 | 374 | umăr la 320 |
| $FeFe_2O_4$ | 570 | 370—80 | — |
| $MgFe_2O_4$ | 565 | 406 380 | |
| | | 430—40 | umăr la 735 |
| $MnFe_2O_4$ | 550 | 392 | umăr la 645 şi 320 |
| $NiFe_2O_4$ | 587 | 396 | — |
| $ZnFe_2O_4$ | 555 575 | | |
| | 540 | 393 | umăr la 325 |
| $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$ | 563 | 409 | — |

La fel ca în cazul analizelor menţionate se execută spectrele substanţelor de plecare şi apoi ale celor rezultate după încălziri la diferite temperaturi.

Aşa de exemplu, formarea $NiO \cdot TiO_2$ din amestecul stoechiometric de Ni-dimetilglioximă şi oxid de titan hidratat prin calcinare a fost urmărită şi cu ajutorul analizei în infraroşu [58, 75].

În tabela 26 sînt date benzile complexului de Ni-dimetilglioximă şi ale oxidului de nichel singur rezultat la calcinare, ale oxidului de titan hidratat şi ale $TiO_2$ (rutil) singur şi în final benzile oxidului dublu $NiO \cdot TiO_2$.

*Tabela 26*

**Spectrele IR ale oxizilor NiO, $TiO_2$ şi NiO. $TiO_2$**

| Ni-dimetil-glioximă | NiO | NiO.$TiO_2$ | $TiO_2$ rutil | $TiO_2.xH_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| 2350 (OH) | | | | 1635 (OH) |
| 1576 (C = N) | | | | |
| 1245 (N—O) | | | | |
| | | 685 | 660 | 655 |
| | 565 | 560 | 575 | 525 |
| | 480 | | 525 | |
| | | 460 | | 460 (anatas) |
| | 435 | | | |
| | | | 420 | 415 |

Urmărirea pirolizei unui complex mixt la diferite temperaturi poate da de asemenea indicaţii asupra formării unui oxid dublu.

În figura 46 este prezentată evoluția spectrelor de absorbție în infraroșu ale combinației $Bi_2[TiO(C_2O_4)_2]_3 \cdot 4H_2O$ la diferite temperaturi [56, 76]. Se poate observa astfel că pînă la 230° se mai păstrează benzile caracteristice ionului oxalic, iar de la 570° în sus apar benzile caracteristice oxidului dublu $Bi_2Ti_3O_9$.

Dacă două metale pot să formeze mai mulți oxizi dubli în funcție de raportul lor, aceasta va fi marcat și în spectrul de absorbție în infraroșu.

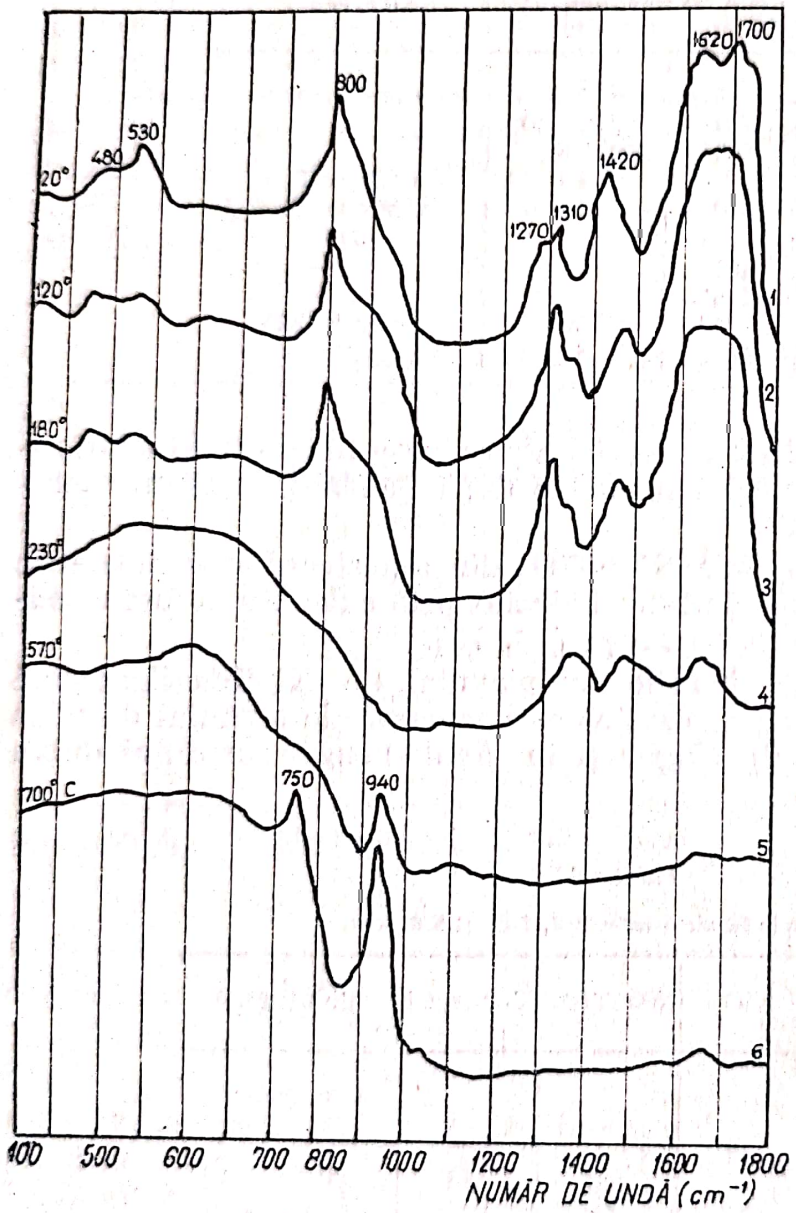



Fig. 46. — Evoluția spectrelor IR la piroliza complexului $Bi_2[Ti(OH)_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$.

De exemplu, bismutul și titanul pot forma o serie de oxizi dubli: $Bi_2Ti_3O_9$, $Bi_2TiO_5$, $Bi_4Ti_3O_{12}$. În figura 47 sînt prezentate spectrele de absorbție în infraroșu ale $Bi_2O_3$, $TiO_2$ și ale oxizilor dubli menționați. Se pot remarca deosebirile nete ale spectrelor acestor oxizi între ei și față de substanțele de plecare [55, 56].

Scanned with OKEN Scanner

În concluzie, analiza spectrală în infraroșu poate furniza date importante, atît în ceea ce privește mersul reacției de formare a oxizilor dubli, cît și asupra structurii acestora.

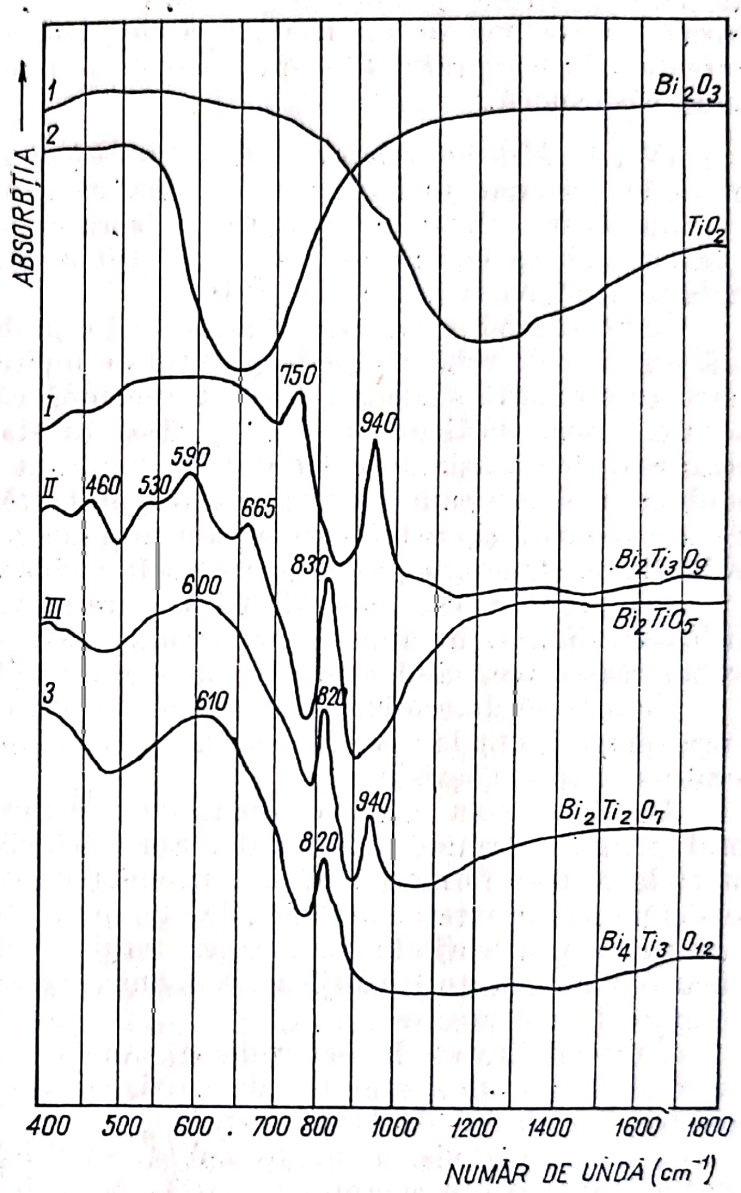



Fig. 47. — Spectrele IR ale oxizilor dubli: *I* — $Bi_2Ti_3O_9$; *II* — $Bi_2TiO_5$; *III* — $Bi_2Ti_2O_7$ ($Bi_4Ti_3O_{12}$ + + $Bi_2Ti_3O_9$) calcinați la 700°, în comparație cu spectrele IR ale: *1* — $TiO_2$; *2* — $Bi_2O_3$; *3* — — $Bi_4Ti_3O_{12}$.

## IV.7. METODE DE DETERMINARE ȘI TRASARE A DIAGRAMELOR DE FAZĂ

Soluția solidă a unui oxid în alt oxid este cel mai simplu tip de structură a unui oxid dublu. În paragraful 1.7 sînt prezentate o serie de date privind aceste soluții solide și despre diagramele de fază a unui sistem format din doi oxizi.

În vederea stabilirii diagramelor de echilibre de fază este necesar să se determine punctele de topire și de solidificare ale amestecurilor în diferite proporții din cei doi componenți. Mai trebuie să se stabilească

limitele de concentrație în care amestecul este omogen și, pe cît posibil, compoziția chimică a diferitelor faze care apar în amestec.

Experimental pentru determinarea diagramelor de stare sînt utilizate cîteva metode de analiză: metoda termică statică, metoda termică directă (aceste metode nu trebuie să fie confundate cu analiza termică prezentată în paragraful 4.3), microscopia de temperatură înaltă și microsonda electronică.

IV.7.1. *Metoda termică statică* (*procedeul călirii*). Această metodă constă în principiu în încălzirea sistematică a unui amestec de analizat la temperaturi ridicate, dar precis măsurate, urmată de răcirea bruscă a probei, călirea ei, și studierea structurii la microscop sau cu ajutorul analizei roentgencristalografice [110].

În acest mod se va putea constata că o probă încălzită la o temperatură suficient de ridicată, peste punctul de topire și răcită brusc, va avea o structură amorfă sticloasă. Aceasta înseamnă că la temperatura maximă la care a fost încălzită, proba se găsea în stare lichidă. Repetîndu-se încălzirea, dar scăzîndu-se treptat temperatura maximă de încălzire, se va observa că la o anumită temperatură, proba călită va conține substanță în stare sticloasă și cristale. Coborîndu-se și mai mult temperatura maximă de încălzire, structura probei călite va fi exclusiv cristalină.

Temperatura cea mai ridicată la care se va găsi substanță în stare sticloasă, amorfă, în amestec cu cristale, este temperatura de topire a probei respective, cînd coexistă ambele faze [122].

Similar se determină punctele de transformare polimorfă, stabilindu-se temperatura la care ambele faze, de temperatură joasă și de temperatură înaltă, coexistă.

Datele acestea se pot compara cu cele care pot fi obținute cu ajutorul analizei termice diferențiale. Spre deosebire de rezultatele DTA, punctele de transformare obținute prin metoda statică nu sînt dependente de nici un factor extern cum ar fi, de exemplu, viteza de încălzire. Singurul factor care poate afecta exactitatea rezultatelor este precizia de determinare a temperaturii. Mijloacele tehnice actuale permit rezolvarea ei în limite foarte precise.

În posibilitatea de determinare exactă a temperaturilor punctelor interesante, ale unui amestec de oxizi, constă avantajul metodei, care dealtfel este destul de laborioasă.

Această metodă se poate aplica cu deosebită precizie la analiza unor amestecuri sau compuși cu viteză mică de cristalizare.

Practic se folosește un cuptor electric de laborator cu un sistem de reglare și determinare a temperaturii de $\pm 1°$.

Probele se omogenizează cît mai bine, recomandîndu-se ca în prealabil să fi fost topite, răcite și mojarate, operații care să se repete de trei ori.

În figura 48 este schițată instalația și modul de înregistrare a rezultatelor. Proba *S* este suspendată cu un fir de platină în cuptor. La o anumită temperatură se lasă proba să cadă într-un vas cu apă, ulei sau mercur. În cazul mercurului se pune eventual deasupra și un strat de apă pentru a nu lăsa vaporii să se volatilizeze. Proba suferă în acest vas o răcire bruscă, practic o înghețare în starea în care se găsea la temperatura din cuptor.

Scanned with OKEN Scanner

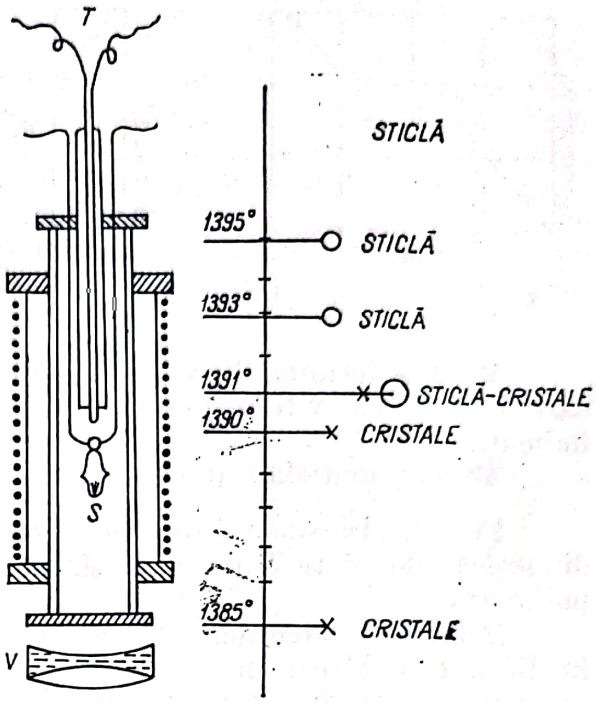



**Fig. 48. — Principiul metodei statice pentru determinarea punctelor de topire și transformare:**
*T* — termocuplu; *S* — substanța; *V* — vas cu mercur.

Pentru mai multă siguranță se folosește uneori o încălzire mai îndelungată a probei la temperatura de la care urmează să se facă călirea. În cazuri speciale atmosfera din cuptor poate fi controlată.

Utilizînd amestecuri de concentrații variabile din doi componenți se pot stabili punctele de topire și transformare cu ajutorul cărora se trasează diagramele de fază.

IV.7.2. *Metoda termică directă* (*dinamică*). Principiul metodei constă în încălzirea unei probe pînă la o temperatură suficient de ridicată pentru a o aduce în stare lichidă și apoi se urmărește scăderea temperaturii în funcție de timp. Trecerea dintr-o fază în alta este însoțită de o modificare discontinuă a conținutului de energie calorică, ceea ce duce la apariția de paliere în diagramele de temperatură-timp, la temperaturile la care au loc aceste treceri. De exemplu, tranziția de la starea lichidă la starea solidă are loc cu o degajare de căldură, care va face ca un anumit timp temperatura probei să nu scadă și pe curbă să apară un palier orizontal. Curbele obținute la răcirea topiturilor se numesc „curbe de răcire". Determinările se pot face și invers, la încălzirea probelor, cînd se obțin „curbe de încălzire". În figura 49 sînt date curbele de răcire și de încălzire ale unui amestec.

În comparație cu datele obținute prin metoda statică, curba de încălzire indică valori care întotdeauna sînt mai mici, punctul real de topire, de exemplu, localizîndu-se pe ramura ascendentă a curbei, după palier.

Cînd solidificarea, respectiv topirea decurge nu la o temperatură constantă, ci într-un interval de temperatură, pe curbele de răcire sau încălzire apare în locul palierului o inflexiune, o schimbare de pantă.

Scanned with OKEN Scanner

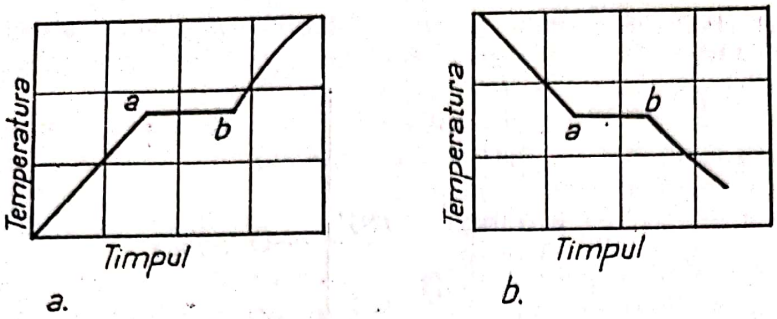



Fig. 49. — Curba de încălzire (*a*) şi curba de răcire (*b*) a unui amestec.

Metoda termică directă se foloseşte în cazul transformărilor termice care decurg cu viteză mare, pentru care precedenta metodă nu este indicată.

Această metodă este la originea analizei termice diferenţiale.

IV.7.3. *Analiza microscopică la temperaturi înalte.* Este tot o metodă dinamică de determinare a punctelor de topire şi de transformare polimorfă.

Principiul metodei constă în examinarea comportării cristalelor, în timpul încălzirii, la microscop şi înregistrarea temperaturii la care apar modificări de stare. Topirea se apreciază pe baza apariţiei primei rotunjiri a marginilor ascuţite ale cristalelor şi pe extincţia birefringenţei.

Temperatura se apreciază cu ajutorul unor termocupluri sau cu corpuri de probă martor, de tipul conurilor Seger sau altele, care se topesc la diferite temperaturi cunoscute.

Practic se ataşază la microscop un microcuptor în care proba poate fi încălzită controlat şi observată în acelaşi timp. Principiile constructive ale cuptoarelor nu sînt limitate.

La această metodă problema cea mai importantă, fiind o metodă dinamică, este cea a preciziei măsurării temperaturii exacte la care au loc fenomenele observate. Sînt o serie de factori care pot produce erori serioase, între care viteza de încălzire este unul din cei mai importanţi.

Microscopul electronic cu instalaţie de încălzire a probei se foloseşte în acelaşi fel. Prezintă avantajul că temperaturile se pot preciza mai uşor.

IV. 7.4. *Diagrame de stare.* Pentru a putea urmări fenomenele fizice şi chimice care au loc la temperaturi ridicate în sisteme de doi sau mai mulţi componenţi, se utilizează o reprezentare grafică în care apar toate amestecurile posibile dintre componenţi.

Cu ajutorul analizelor termice descrise mai sus se pot trasa aceste diagrame.

Experimental se fac o serie de amestecuri în proporţii bine precizate ale componenţilor şi fiecare din acestea se supune analizei termice statice sau dinamice sau ambelor.

Să luăm în considerare un sistem cu doi componenţi A şi B. Fiecare amestec M va fi alcătuit din $x\%A + y\%B$, unde $x + y = 100$.

Toate amestecurile posibile între A şi B se pot reprezenta pe abscisa diagramei proprietate-compoziţie. Fiecare punct de pe abscisă reprezintă un anumit amestec, de o anumită compoziţie, aşa cum se poate vedea în figura 50. Pe ordonată se notează temperaturile sau valorile unei alte proprietăţi fizice a fiecărui amestec.

Scanned with OKEN Scanner

În figura 7 este reprezentată diagrama temperatură-compoziţie a unui amestec binar format din doi componenţi reciproc solubili în orice proporţie, atît în stare topită cît şi în stare solidă, formînd soluţii solide. În acest caz nu apar discontinuităţi ale proprietăţilor fizice, respectiv ale punctelor de topire. Mai des se întîlnesc sisteme de componenţi nemiscibili în fază solidă, sau numai parţial solubili, ale căror diagrame proprietate-compoziţie au un aspect mai complex.

Pentru astfel de sisteme de doi componenţi solubili reciproc în orice proporţie, în stare topită dar insolubili în stare solidă, curba de temperatură-compoziţie se prezintă ca în figura 50.

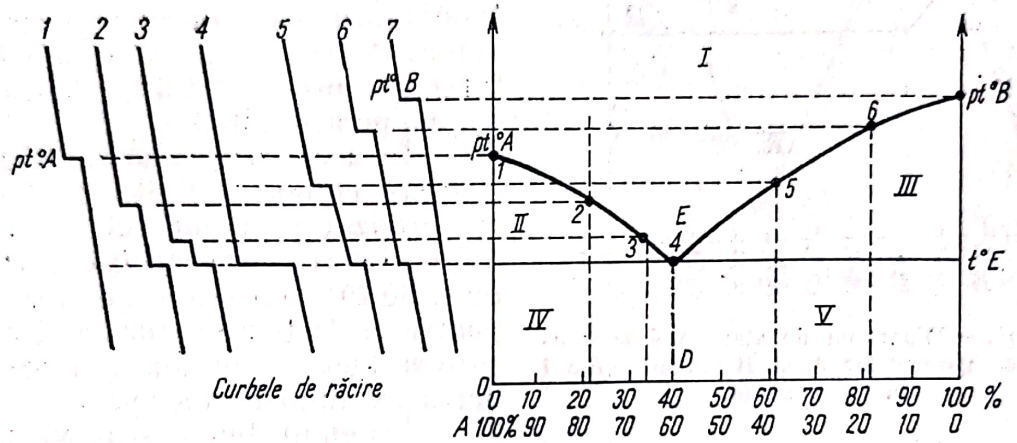



Fig. 50. — Diagrama temperatură-compoziţie a unui amestec binar A + B, nemiscibil în stare solidă, dar care formează un eutectic.

Diagrama de solidificare, construită pe baza curbelor de răcire, arată că, pe măsură ce creşte concentraţia componentului B şi scade concentraţia componentului A, punctul de solidificare a amestecului scade pînă la punctul *E*, de-a lungul ramurii *AE*, apoi temperatura de solidificare creşte pe ramura *EB*, pînă la punctul de topire a componentului B pur. Curba *AEB* de fapt este o curbă „licvidus", iar fenomenul se va petrece invers, dacă la componentul B se adaugă component A.

În punctul *E*, cea mai joasă temperatură de pe curba *AEB*, întreaga masă a amestecului topit se solidifică la temperatură constantă, constituind ceea ce se numeşte „amestec eutectic", iar temperatura respectivă, „temperatură eutectică".

Dacă se va trasa curba completă a unui sistem binar parţial nemiscibil în stare solidă, pe diagrama de stare prezentată în figura 51, se vor delimita şapte porţiuni distincte reprezentînd coexistenţa diferitelor faze. Punctul *E* reprezintă un punct de echilibru în care coexistă trei faze: eutectic, topitură şi cristale din componenţii A şi B. Pe diagramă porţiunea haşurată reprezintă un domeniu de trecere, al unor soluţii solide. Stabilitatea acestor soluţii solide scade cu creşterea concentraţiei şi cu scăderea temperaturii. Acesta este de fapt modul de manifestare şi reprezentare în cazul în care avem şi un domeniu de miscibilitate parţială.

Este evident că se pot întîlni şi cazuri mai complicate în care cei doi componenţi pot forma între ei compuşi chimici. Diagramele se complică şi mai mult în cazul sistemelor cu mai mulţi componenţi.

Scanned with OKEN Scanner

Diagramele de stare definesc în fiecare punct starea sistemului corespunzător concentraţiilor date şi temperaturii. Cu ajutorul acestor diagrame se caracterizează echilibrele de fază şi au ca scop studierea structurii şi eventual stabilirea unor metode de separare a componenţilor.

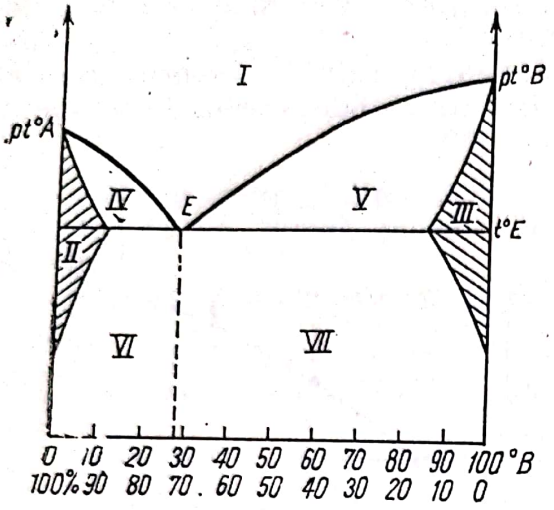



Fig. 51. — Diagrama de stare a amestecurilor componenţilor A şi B parţial solubili în stare solidă.

Pentru exemplificarea celor de mai sus, în figura 52 se prezintă diagrama de echilibru termic de faze a sistemului $NiO—TiO_2$ [58, 75]. Diagrama a fost trasată cu ajutorul temperaturilor de topire. Metoda utilizată pentru temperaturi mai mari de 1600° a fost cea a topirii în plasmă de argon. Pentru temperaturi sub 1600° topirea a fost urmărită la microscopul de temperaturi înalte.

În acest sistem se formează un compus chimic definit, $NiO \cdot TiO_2$, caracterizat prin punctul de topire 1775°. Pentru concentraţii NiO mai mari de 70 % curba a fost extrapolată, pentru că la temperatura ridicată la care se lucra se producea descompunerea oxidului de nichel.

Sistemul binar studiat se împarte în două subsisteme: $TiO_2—NiO \cdot TiO_2$ cu un eutectic la 1450° şi $NiO \cdot TiO_2—NiO$ cu eutectic la 1615°.

Nu numai metodele termice descrise permit trasarea diagramelor de stare. În anumite cazuri speciale determinările cu ajutorul analizei roentgen au permis trasarea unor astfel de diagrame. De exemplu în cazul sistemului $Cr_2O_3—ZrO_2$ [66, 77], în care avem solubilitate parţială, diagrama de stare a fost trasată cu ajutorul datelor furnizate de analiza roentgencristalografică. În figura 53 este prezentată diagrama de stare a sistemului $Cr_2O_3—ZrO_2$.

Diagramele echilibrelor de faze se pot reprezenta uneori şi mai simplu. De exemplu, prin calcinarea coprecipitatelor de hidroxizii respectivi, peste 1200°, în sistemele $TiO_2—M^{III}_2O_3$ rezultă compuşi definiţi, de tipul $M^{III}_2TiO_5$, unde $M^{III}$ = Al, Ga, Fe, Cr.

Dintre aceste combinaţii, $Al_2TiO_5$, luat ca exemplu, este stabil la o temperatură mai mare decît 1200° şi pînă la punctul de topire 1850°. Sub 1200°, $Al_2TiO_5$ suferă o descompunere eutectoidă, rezultînd $TiO_2$, rutil şi $\alpha$-$Al_2O_3$ în proporţie stoechiometrică [123]. Echilibrul de faze constatat se poate reprezenta într-o diagramă simplă, ca în figura 54.

IV.7.5. *Analiza cu microsonda electronică.* Spre deosebire de metodele precedente, care au comun faptul că urmăresc stabilirea temperaturilor la care au loc schimbările de stare fizică (topire, transformări polimorfe), analiza cu microsonda electronică vizează structura chimică a diverselor faze în prezenţă.

Aşa după cum s-a arătat în paragraful 4.4 privind analiza roentgencristalografică, un fascicul de electroni de mare viteză la impactul

cu substanţa produce eliminarea unor electroni de pe straturile interne ale atomilor. Completarea fiecărui loc vacant cu electroni de pe straturile superioare are loc cu emisia unei radiaţii electromagnetice. Această radiaţie,

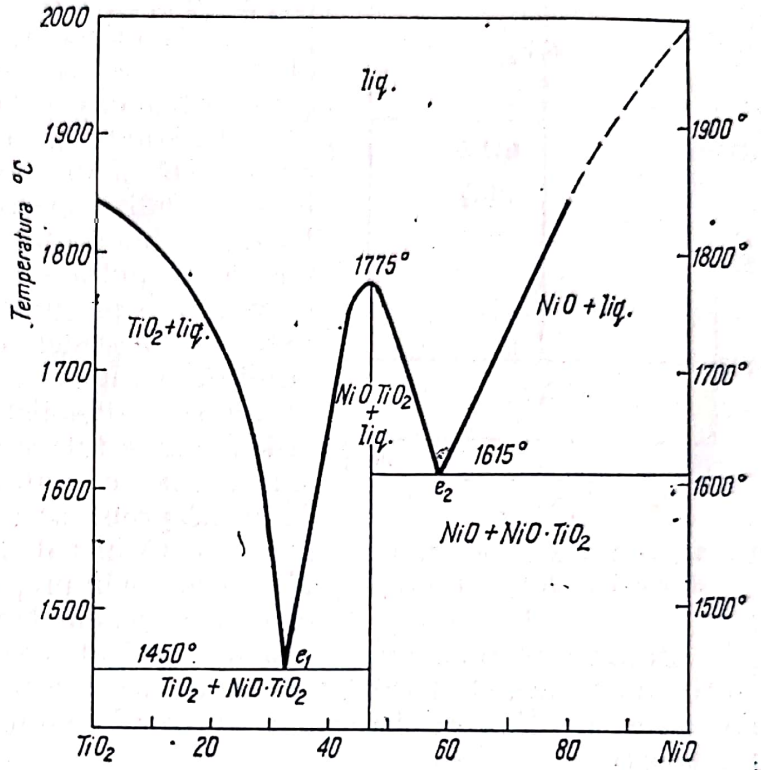



Fig. 52. — Echilibru termic de faze a sistemului $NiO—TiO_2$.

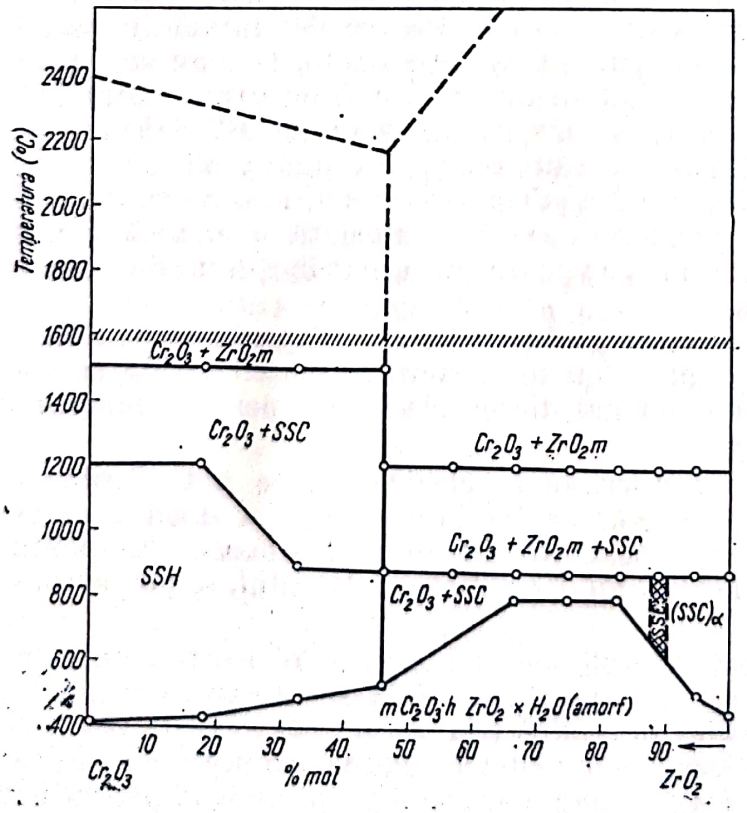



Fig. 53. — Diagrama de faze a sistemului $Cr_2O_3—ZrO_2$.

din domeniul razelor X, are lungime de undă și frecvență caracteristică pentru fiecare specie de atomi. În realitate fiecare atom emite un spectru de radiație X cu grupe de benzi de absorbție pentru fiecare strat electronic ($K$, $L$, $M$...). Intensitatea benzilor este proporțională cu cantitatea din atomii respectivi aflați în proba analizată. Pe această bază s-a construit microsonda electronică [124, 125].

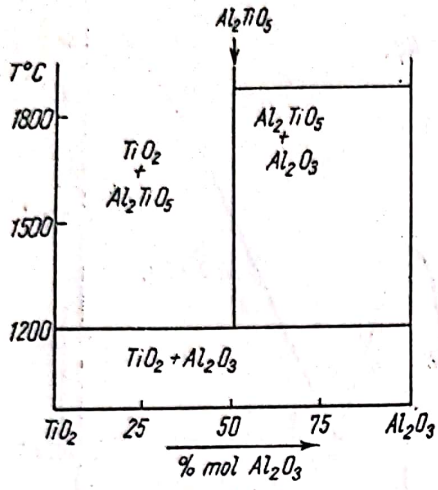



Fig. 54. — Diagrama de faze a sistemului $TiO_2$—$Al_2O_3$.

În sonda electronică proba joacă rol de anticatodă și de aceea se cere o grijă deosebită și condiții speciale pentru pregătirea ei. De exemplu, proba este în prealabil amestecată cu pulbere de grafit și comprimată în vid la o presiune corespunzătoare. Printr-un alt procedeu proba este amestecată cu araldită, se înglobează într-o rășină și apoi se presează. Pastilele obținute printr-un procedeu sau altul se lustruiesc cu carbură de siliciu, apoi cu pulbere de diamant în alcool. La urmă proba se curăță cu ultrasunete și se metalizează în vid. Există o serie de alte tehnici utilizate în prepararea probelor, în funcție de caracteristicile lor [126].

Proba este bombardată cu un fascicul de electroni foarte fin focalizați (sub 1 μm). Radiația X emisă de probă este analizată cu un spectrometru de raze X, care determină lungimile de undă ale diferitelor benzi din spectru.

Cunoscîndu-se lungimile de undă caracteristice fiecărui atom, se identifică calitativ atomii prezenți în probă. Pentru determinările cantitative se recurge la etaloane de concentrații cunoscute, la care se determină intensitatea cîtorva benzi ale straturilor $K$ și $L$ cu care se compară apoi intensitatea benzilor atomilor din proba de analizat. Schema de principiu a microsondei electronice este redată în figura 55.

Datorită faptului că fasciculul analizor are dimensiuni microscopice, metoda permite o analiză punctuală. Dacă se execută o analiză punct cu punct a unei suprafețe a probei, se poate trasa distribuția unui element oarecare pe acea suprafață.

O astfel de analiză ar fi foarte greoaie și de aceea aparatura de determinare propriu-zisă a fost cuplată cu un dispozitiv electronic de măturare (baleiere) a suprafeței și un calculator electronic pentru înmagazinarea și prelucrarea datelor.

Cu ajutorul analizei cu microsonda electronică se pot identifica faze în amestecuri, incluziuni, compoziția la interfața a două faze și transformările în rețea în sistemele de difuziune polifazice. Se poate de asemenea urmări solubilitatea unui component în altul, se pot stabili diagrame de fază [127].

Un domeniu interesant de aplicare al microsondei electronice este cel al analizei stereometrice. Dacă pe lîngă sondă se utilizează un integrator de fază, se poate realiza o analiză tridimensională. Sonda electronică este un mijloc foarte eficient pentru determinarea compoziției chimice a fazelor, avînd aproape aceeași rezoluție spațială ca și microscopul optic.

Scanned with OKEN Scanner

Ca un exemplu de aplicare a metodei de analiză cu microsonda electronică este cel al sistemului ternar $NiO-SiO_2-TiO_2$ [58, 75]. S-a urmărit demonstrarea formării de compuși chimici definiți în acest sistem.

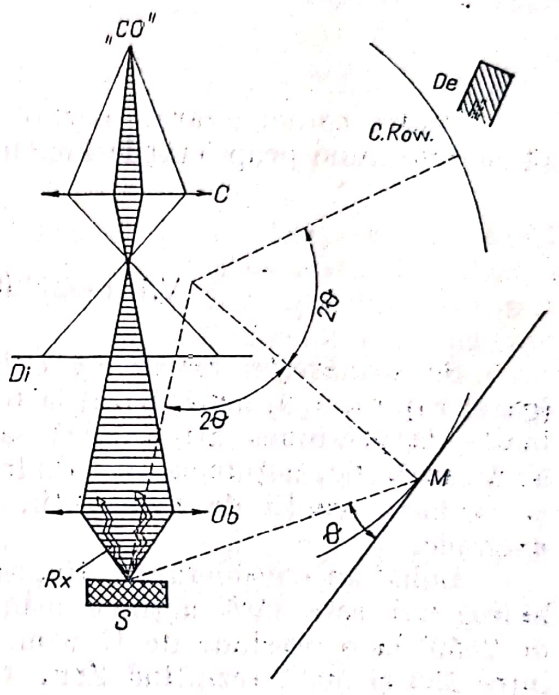



Fig. 55. — Schema de principiu a microsondei electronice :
*S* — substanța ; *Ob* — obiectiv ; *Di* — diafragmă ; *c* — condensator ; „CO" — „cross over" a tunului ; *C. Row.* — cercul lui Rowland ; *De* — detector ; *M* — monocromator ; *RX* — raze X.

Metodele de analiză termică, roentgencristalografică și în infraroșu nu au putut pune în evidență existența unui produs ternar compus din cei trei oxizi. Au fost puși în evidență numai produșii binari $NiO \cdot TiO_2$ și $2NiO \cdot SiO_2$. Cu ajutorul analizei cu microsonda electronică semicantitativă s-a înregistrat o variație clară a concentrației celor trei oxizi de-a lungul direcției de baleiaj. S-a constatat că variația concentrației $TiO_2$ este invers proporțională cu concentrația $SiO_2$, ceea ce arată că între cei doi componenți nu există o legătură chimică.

Deci analiza cu microsonda a stabilit clar că, în acest caz, formarea unui compus ternar este exclusă.

# Capitolul V

# DETERMINAREA PROPRIETĂŢILOR OXIZILOR METALICI

Pentru caracterizarea oxizilor metalici simpli sau dubli este necesar să se determine proprietăţile lor chimice şi fizico-chimice.

## V.1. PROPRIETĂŢI CHIMICE

Se urmăreşte rezistenţa chimică la acţiunea diferiţilor reactivi (gaze, vapori, apă, acizi, baze) la temperatura camerei sau la temperaturi înalte, la presiunea atmosferică sau la presiuni ridicate; caracterul lor acid sau bazic, acţiunea apei (hidratare şi hidroliză), reacţii de reducere şi oxidare, reacţii de substituţii, acţiunea luminii etc. Vom da cîteva exemple.

Luînd în considerare acţiunea gazelor, se constată experimental că hidrogenul este fără acţiune asupra $ZrO_2$ chiar pînă la temperatura de 2550° la o presiune de 15 atm. În schimb, fluorul reacţionează rapid între 250 şi 500°, rezultînd $ZrF_4$. Clorul şi bromul au o acţiune lentă la 1000°, dar mai rapidă asupra amestecului de $ZrO_2$ şi carbon:

$$ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + 2CO$$

Alţi oxizi se reduc la temperaturi diferite şi relativ mai coborîte, în atmosferă de hidrogen, monoxid de carbon, metan etc. Astfel:

$$CoO \xrightarrow[500^\circ]{H_2} Co + H_2O; \quad TiO_2 \xrightarrow[950-1000^\circ]{H_2} Ti_3O_5 + H_2O$$

$$CoTiO_3 \xrightarrow[1050^\circ]{CO} CoTiO_2 + CO_2$$

Reduceri se pot realiza la temperaturi înalte cu metale alcaline, Ca, Mg, Al, sau printr-o reducere electrolitică în săruri topite, de exemplu, obţinerea aluminiului din $Al_2O_3$.

Apa poate acţiona prin hidratare sau hidroliză, fenomene importante privind comportarea unor lianţi de tipul $(MO)_x(Al_2O_3)_y$ utilizaţi în cimenturi [128], sau unele zguri de furnal, care de asemenea sînt sisteme de oxizi polinari [129].

Reacţiile de hidratare se studiază indirect, adică prin deshidratare (TG, DTA) sau direct cu ajutorul spectrelor IR sau de raze X, în timp (după o oră, o zi sau mai multe zile). De exemplu:

$$3(BaO \cdot Al_2O_3) + 12H_2O = 3BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu exces de apă, $3BaO \cdot Al_2O_3$ mai întîi se solubilizează şi apoi se hidrolizează :

$$3BaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3Ba(OH)_2 + 2Al(OH)_3$$

Sub acţiunea apei şi a $CO_2$ din aer, are loc o carbonatare-hidrolizare parţiale :

$$2(BaO \cdot Al_2O_3) + CO_2 + 7H_2O = BaCO_3 + Ba(OH)_2 + 2(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$$

Viteza de hidratare variază, în acest caz, după natura aluminaţilor de Ca, Sr sau Ba.

În general, oxizii metalici au caracter acid ($CrO_3$, $MoO_3$, $WO_3$), amfoter (ZnO...) sau bazic (CaO, SrO, BaO). Oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt solubili sau parţial solubili în apă, dînd hidroxizi. Oxizii metalelor tranziţionale sînt greu sau practic insolubili în apă, unii se dizolvă în acizi diluaţi (CuO, ZnO...), alţii se dizolvă greu sau sînt insolubili. Oxizii metalelor tranziţionale calcinaţi mai mult timp la temperaturi înalte devin practic insolubili în acizi. De exemplu, $ZrO_2$ calcinat rezistă la HCl, $HNO_3$, $H_3PO_4$; este atacat lent de $H_2SO_4$ conc. sau de amestecul ($HF + NH_4HF$) la cald.

Sub acţiunea soluţiei de amoniac ($NH_3 + NH_4OH$), anumiţi oxizi metalici se dizolvă cu formare de complecşi amoniacali solubili :

$$Cu_2O + NH_4OH(NH_3) \rightarrow [Cu(NH_3)_2]^+ \text{ incolor}$$

$$CuO + NH_3 + NH_4Cl \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} \text{ albastru}$$

Soluţii de hidroxizi alcalini pot reacţiona cu unii oxizi, mai ales la cald, solubilizîndu-i :

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$$

Acţiunea NaOH, KOH, $Na_2CO_3$, $Na_2O_2$ asupra oxizilor metalelor tranziţionale este mult mai puternică în stare topită. Dar $ZrO_2$ este puţin atacat, fiind adus în soluţie de $K_2S_2O_7$ topit. Oxidul dublu $2NiO \cdot SiO_2$ (ortosilicatul de nichel) este descompus de acizii minerali, formînd sare solubilă de nichel şi gelul $SiO_2 \cdot xH_2O$. Prin acţiunea bazelor rezultă $Na_2SiO_3$ şi $Ni(OH)_2$.

## V.2. UNELE PROPRIETĂŢI ŞI CONSTANTE FIZICE

Multe dintre proprietăţile fizice ale materialelor oxidice prevăd posibilitatea de aplicaţii practice care cer anumiţi parametri cu valori determinate. De exemplu, *căldura de formare* şi *punctul de topire* depind de natura chimică a oxidului (v. tabela 18). Cei mai mulţi dintre oxizii dubli se topesc congruent, cum sînt : $CaO \cdot Al_2O_3$ (1720°), $2MgO \cdot TiO_2$ (1800°), $2FeO \cdot TiO_2$ (1470), $3K_2O \cdot Nb_2O_5$ (950°). Există însă destui

oxizi dubli care se topesc incongruent: $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (~1700°), $K_2O \cdot Nb_2O_5$ (1059°).

*Căldura specifică* a oxizilor metalici este funcţie de temperatură. Pentru oxizii puri, *coeficientul de dilatare* creşte regulat odată cu temperatura. De exemplu, $Cr_2O_3$ are o dilatare termică regulată şi reversibilă între 100 şi 1200°. Coeficientul de dilatare termică liniară ($\Delta l/l$) pentru $2Bi_2O_3 \cdot 3TiO_2$, sub 675° (punctul Curie) este $11.10^{-6}$/°C, iar peste 675° are valoare de $14.10^{-6}$/°C. Înainte de punctul Curie are reţea ortorombică după, reţea tetragonală. Anomaliile observate se datoresc impurităţilor. Fiecare specie cristalină posedă un coeficient de dilatare termică liniară caracteristic, care se modifică în măsura în care au loc modificări de structură cristalină. Curba de dilatare termică va prezenta inflexiuni pronunţate la temperaturile corespunzătoare schimbărilor de structură. În figura 56 este dată ca exemplu variaţia coeficientului de dilatare liniară al $ZrO_2$ în diferitele lui stări cristaline [130].

Substanţele anizotrope prezintă coeficienţi de dilatare termică liniară diferiţi după axele de simetrie.

*Conductibilităţile termice* ale oxizilor metalici, simpli sau dubli, sînt slabe sau foarte slabe şi variază de asemenea cu temperatura după o lege liniară.

*Densităţile* oxizilor metalici variază între anumite limite, mai mult sau mai puţin largi, după natura chimică a oxizilor şi după metoda de preparare. De exemplu, $ZrO_2$ obţinut din $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ are densitatea 5,67 (g/cm³), de la sulfat bazic ($4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$) densitatea este 5,77, iar de la sulfatul anhidru $Zr(SO_4)_2$, 5,88 g/cm³. Numai prin calcinarea sulfatului normal de zirconiu la 1000°, se obţin rezultate reproductibile pentru valoarea densităţii $ZrO_2$. Densitatea CuO variază între 5,8 şi 6,45, cea a $2NiO \cdot SiO_2$ între 4,720—4,735.

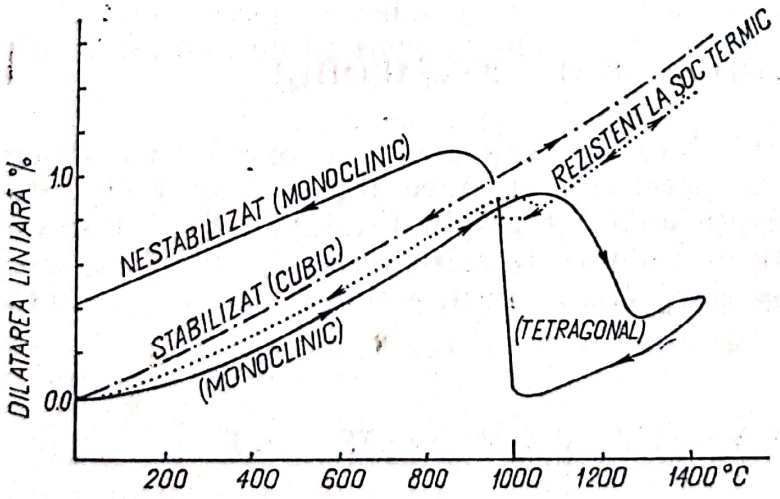



Fig. 56. — Variaţia coeficientului de dilatare termică a $ZrO_2$ în diferite stări cristaline.

*Durităţile* cu variaţiile respective se pot încadra în scara mineralogică a durităţilor dată de Mohs. Exemple de durităţi: $Cu_2O$ (3,5), CuO (3—4), $ZrO_2$ (5,6), $SiO_2$ (7), $Al_2O_3$ (9) etc.

De asemenea *rezistenţa la compresiune* şi *la rupere* depinde de porozitate şi temperatura de calcinare. De exemplu, rezistenţa la compresiune

a $ZrO_2$ scade liniar de la 2000 kg la 500 kg/cm², cînd porozitatea variază de la 10 la 60%.

## V.3. PROPRIETĂŢI OPTICE

Dintre cele mai importante proprietăţi fizice ale compuşilor oxidici sînt şi proprietăţile optice, care determină comportarea lor faţă de lumină.

Multe substanţe sînt sensibile la lumină suferind unele modificări. Astfel, oxidul de argint, $Ag_2O$, se descompune la lumină în argint şi oxigen; ZnO, care este alb la rece şi galben la cald, se îngălbeneşte atunci cînd este expus timp îndelungat la lumină.

Dintre proprietăţile optice ale diferiţilor oxizi utilizaţi în special ca pigmenţi, sînt: culoarea, puterea de acoperire, rezistenţa la lumină ca şi la temperatură.

Oxizii metalelor tranziţionale au culori caracteristice:

| | |
|---|---|
| $Cu_2O$ roşu | $Bi_2O_3$ galben (brun) |
| CuO negru | $Cr_2O_3$ verde |
| PbO galben (roşu) | $TiO_2$ alb |
| $Pb_3O_4$ roşu | $ZrO_2$ alb |
| $Bi_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ verde-brun | $NiO \cdot TiO_2$ galben |
| $3Bi_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ galben-lămîie | $2NiO \cdot SiO_2$ verde transparent |
| $Al_2O_3(+Cr_2O_3)$ roşu (rubin) | $Al_2O_3(+Fe_2O_3 + TiO_2)$ albastru (safir) |

$M^{II}MoO_4$ variază: alb-galben-portocaliu-roşu-verde

Oxizii dubli care se pot modifica prin reacţii de substituţie a unuia dintre componenţi, formînd soluţii solide într-o gamă largă de compoziţie, îşi modifică şi culoarea după natura substituentului şi a concentraţiei lui. De exemplu în sistemul de oxizi $CoO—TiO_2$, dacă se introduce $Al_2O_3$, produsul este de culoare verde Rinman; introducînd ZnO, culoarea este verde-violaceu-cenuşiu etc.

*Puterea de reflexie* a oxizilor variază ca intensitate după compoziţie sau după domeniul radiaţiilor. Astfel, $ZrO_2$ are putere mare de reflexie în vizibil sau în domeniul infraroşu apropiat, dar foarte slabă în ultraviolet sau în infraroşu îndepărtat.

Bronzurile de W, Mo, V, Nb, Ta sînt colorate diferit cu reflexii metalice, dintre care unele au şi proprietăţi electrooptice. Pentru oxizii transparenţi interesează *indicele de refracţie* şi proprietatea de *birefringenţă*.

*Analiza microscopică.* Un rol important în determinarea unor proprietăţi fizice şi pentru obţinerea de informaţii privind structura cristalină a oxizilor dubli îl joacă analiza microscopică.

Scanned with OKEN Scanner

Prin studiul microscopic se pot identifica calitativ mai multe specii cristaline în amestec, modificări ale structurii datorite unor schimbări de compoziție sau de altă natură și se pot face și unele determinări cantitative [131, 132].

În analiza microscopică se utilizează atît microscopul simplu cît și microscopul polarizant. Cu ajutorul microscopului polarizant se pot determina toate constantele optice ale unui cristal.

Microscopul polarizant se deosebește de cel obișnuit prin faptul că are atașați doi nicoli, prisme de polarizare a luminii, unul la partea inferioară, sub probă, care polarizează lumina (polarizor) și altul la partea superioară, care analizează lumina (analizor). Microscopul polarizant se compune din părțile indicate în figura 57.

Analizele proprietăților optice sînt rapide și relativ ușor de executat. Se pot studia atît cristale bine formate cît și fragmente.

Preparatele utilizate pentru cercetarea microscopică pot fi pulberi, secțiuni subțiri transparente sau probe compacte, opace, șlefuite [132].

Pentru analiza optică se folosește lumina liniar polarizată cu ajutorul nicolilor.

În secțiunile subțiri, cu ajutorul nicolului polarizor, se determină transparența, conturul cristalelor, indicii de refracție, culoarea (pleocroismul), clivajul. Cu ajutorul celor doi nicoli încrucișați se determină izotropia și anizotropia, culoarea de birefringență, maclele, structurile zonare.

Substanțele opace se analizează în secțiuni lustruite și cu ajutorul luminii reflectate. În lumină naturală reflectată se studiază particularităţile structurale care ies în evidență prin corodare cu reactivi (KOH, HCl, $HNO_3$, KCN, $KMnO_4$ etc.). În cazul substanțelor opace cu metoda luminii reflectate se observă forma cristalelor, maclele, deformațiile mecanice, incluziunile, clivajele, luciul, culoarea, indicii de reflexie, de refracție și de absorbție. În lumină polarizată se poate stabili izotropia sau anizotropia probei analizate.

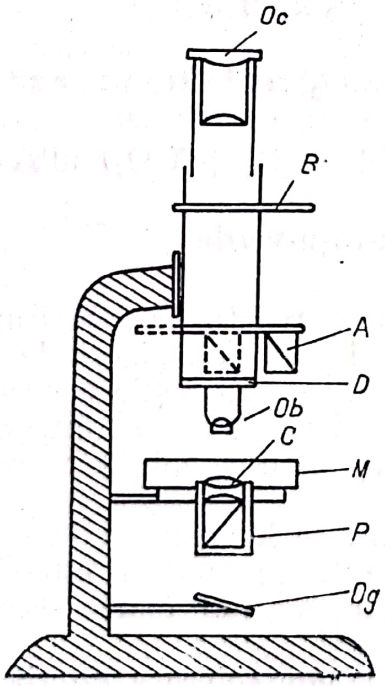



Fig. 57. — Schema microscopului polarizant :

*Oc* — ocular ; *B* — lentile Bertrand care cu Oc formează un microscop aparte ; *A* — analizor ; *D* — deschizător pentru introducerea compensatorilor ; *Ob* — obiectiv ; *C* — condensator pentru obținerea luminii convergente ; *M* — măsuța rotativă ; *P* — polarizor ; *Og* — oglindă.

Tehnica de lucru aplicată în cazul secţiunilor subţiri este cea care se aplică în cazul analizelor mineralogice. În cazul secţiunilor şlefuite analizate în lumină reflectată se utilizează tehnica analizelor calcografice şi metalografice.

Posibilităţile microscopului obişnuit sînt limitate, particule mai mici de 0,14 $\mu$ nu pot fi studiate.

Microscopul electronic, cu putere de mărire de pînă la 100 000 de ori, completează posibilităţile analizei microscopice.

Tehnica de lucru şi prepararea probelor în microscopia electronică este mult diferită de cea folosită în microscopia obişnuită. Sînt necesare secţiuni extrem de subţiri, de ordinul a 1/10 $\mu$ şi de foarte multe ori, pentru a putea face vizibilă forma, este necesară metalizarea probelor. Metalizarea înseamnă acoperirea probelor cu un strat de elemente grele (metale) pentru intensificarea efectului de contrast.

Microscopia electronică permite în primul rînd determinarea morfologiei şi mărimii granulelor.

Analiza microscopică furnizează o serie de date, din care mai importante sînt cele privind apariţia unui compus nou în urma unei reacţii. Metoda are avantajul că poate determina aceasta chiar în prezenţa substanţelor iniţiale nereacţionate. Bineînţeles că observaţiile şi determinările făcute cu metoda microscopică completează sau sînt completate de rezultatele obţinute cu alte metode.

## V.4. PROPRIETĂŢI ELECTRICE

V.4.1. *Conductibilitate electrică.* În general, oxizii metalici, simpli sau dubli, prezintă diferite proprietăţi electrice (dielectrici, feroelectrici, antiferoelectrici, piezoelectrici, semiconductori etc.), de deosebită importanţă pentru vaste utilizări practice.

O substanţă chimică introdusă într-un cîmp electric devine conductibilă sau se polarizează. Conductibilitatea se manifestă cînd substanţa conţine sarcini electrice libere, electroni sau ioni, care se vor deplasa liniar sub acţiunea cîmpului electric.

Dacă electronii sau ionii sînt legaţi de anumite poziţii de echilibru şi nu se pot deplasa, substanţa respectivă nu poate conduce curentul electric, este un *dielectric*. Acest fel de substanţe se pot *polariza*, adică norul electronic al moleculelor se deplasează şi apar dipoli electrici.

Există substanţe cristaline care în cîmp electric se comportă analog cu substanţele feromagnetice în cîmp magnetic şi se numesc substanţe *feroelectrice*. Într-un cristal feroelectric, centrul sarcinilor pozitive nu coincide cu centrul sarcinilor negative şi se manifestă un moment de dipol chiar în absenţa unui cîmp electric exterior.

Un mare număr de oxizi dubli cu structură perovskitică sînt feroelectrici. De exemplu, $LiNbO_3$, $KNbO_3$, $LiTaO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $Bi_2O_3 \cdot TiO_2$ şi alţii.

Cristalele în care ionii vecini se deplasează în sensuri opuse într-un cîmp electric se numesc *antiferoelectrici*.

Scanned with OKEN Scanner

Curba polarizării în funcţie de cîmpul electric pentru starea feroelectrică prezintă o buclă numită *buclă histerezis* şi este un indiciu al stării feroelectrice. Un dielectric nu manifestă fenomenul de histerezis perceptibil în cîmp electric (fig. 58).

Alura curbelor histerezis este diferită pentru substanţe diferite depinzînd de compoziţia chimică, de condiţiile de preparare şi de tratamentul fizic ulterior.

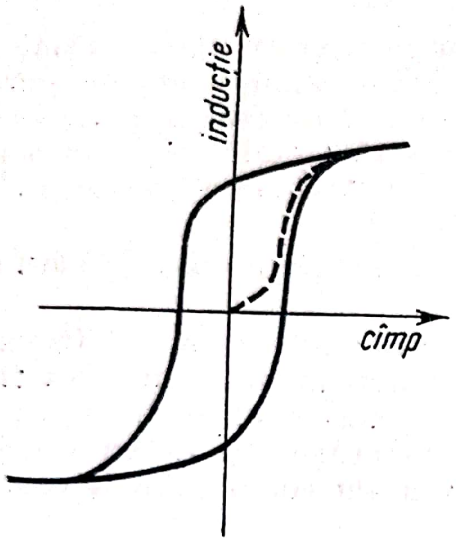



Fig. 58. — Curba de polarizare (bucla histerezis) în funcţie de cîmpul electric indică starea feroelectrică.

Pentru mulţi oxizi dubli, determinarea curbelor histerezis este esenţială pentru caracterizarea proprietăţilor lor feroelectrice sau feromagnetice. Pentru determinarea curbelor histerezis se utilizează o aparatură corespunzătoare.

De obicei feroelectricitatea dispare deasupra unei anumite temperaturi, numită *temperatură de tranziţie* (punctul Curie), ceea ce marchează o schimbare de reţea, de structură cristalină.

Deasupra temperaturii de tranziţie, cristalul se află în stare *paraelectrică*, analoagă cu starea paramagnetică, iar pe măsură ce creşte temperatura scade rapid valoarea constantei dielectrice.

Cînd momentul de dipol al unui cristal nu se schimbă în cîmp electric, dar se schimbă la încălzire, cristalul este *piroelectric* (de ex. $LiNbO_3$).

Conductibilitatea foarte slabă a unei varietăţi de $Cu_2O$ creşte mult la lumină (efect electrooptic).

$LiNbO_3$ sau $LiTaO_3$ prezintă, pe lîngă proprietăţi feroelectrice, şi proprietăţi electrooptice, piezoelectrice, piroelectrice şi acustice. În general compuşii perovskitici feroelectrici sînt de obicei piezoelectrici, piroelectrici şi uneori electrooptici cu multe aplicaţii în tehnică. $NaNbO_3$ şi $PbZrO_3$ sînt *antiferoelectrici*.

Amintim cîteva noţiuni fundamentale. *Rezistenţa unui conductor* este redată de relaţia, dedusă din legea lui Ohm :

$$R = \rho \frac{l}{S} \text{ ohmi},$$

unde $\rho$ este *rezistenţa specifică* sau *rezistivitatea*, cînd $l = 1 = S$. Inversul rezistenţei se numeşte *conductanţă* :

$$C = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} \text{ ohmi}^{-1},$$

iar inversul rezistivităţii se numeşte *conductivitate*, notată $\gamma \left( \gamma = \frac{1}{\rho} \right)$.

Pentru a se caracteriza un sistem de oxizi se studiază natura şi mărimea conductibilităţii electrice, prin măsurarea rezistenţei electrice în funcţie de temperatură şi de compoziţie. Prin determinarea rezistenţei electrice a unui amestec intim de oxizi, în funcţie de temperatură, se pot sesiza reacţiile care au loc în fază solidă, completînd astfel datele obţinute prin DTA [133].

Determinările de rezistenţă electrică se fac în aer sau în atmosferă de hidrogen sau alt gaz. Conductibilitatea se poate măsura în curent continuu sau în curent alternativ. Se determină rezistenţa specifică $\rho$ şi se trasează curbele lg $\rho$ — compoziţie.

Pentru determinarea conductibilităţii electrice, oxizii se calcinează la temperatură ridicată ($\sim 1200°$), după răcire se mojarează la pulbere foarte fină, se amestecă cu toluen parafinat sau alt liant, se presează într-o matriţă cilindrică (Ø 5 sau 10 mm, $h = 2-3$ mm) la o presiune de 3000 kgf/cm$^2$ şi se sinterizează, încălzind încet pînă la 1350—1400°, în timp de 5 ore. Se menţine la această temperatură 2 ore. Răcirea se face încet, în cuptor, pînă la temperatura camerei. Pastilele sinterizate se metalizează pe feţele opuse cu argint sau platină coloidală şi se măsoară rezistenţa într-un montaj adecvat. Din valorile rezistenţei şi dimensiunile pastilelor se calculează rezistivităţile şi se trasează curba lg $\rho = f(1/T)$.

Dacă se constată scăderea exponenţială a rezistivităţii în funcţie de temperatură, atunci sistemul oxidic este un *semiconductor*. Din panta dreptelor, trasate grafic, se calculează energia de activare termică a conductibilităţii.

Pentru a verifica caracterul semiconductor al compuşilor oxidici se determină forţa *termoelectromotoare* ($\Delta E$), utilizînd pastile pregătite în acelaşi mod ca şi pentru determinarea rezistenţei electrice. Pastila se montează într-un dispozitiv corespunzător introdus într-un cuptor şi se măsoară temperaturile celor două feţe ale probei. Diferenţa de temperatură la capetele probei creează o diferenţă de potenţial, o forţă termoelectromotoare :

$$\Delta E = \alpha . \Delta T \quad \text{în mV},$$

unde $\alpha = \Delta E/\Delta T$ este *coeficientul Seebeck*, care se exprimă în $\mu$V/cm.

Diferenţa de potenţial apare în urma deplasării purtătorilor de sarcină (prin difuziune) de la capătul cald la cel rece. Dacă extremitatea rece este negativă şi cea caldă pozitivă, tensiunea termoelectromotoare este negativă, iar purtătorii de sarcină sînt electronii (*tip n*) ; în situaţia inversă purtătorii sînt găurile (*tip p*).

Diferenţa de tensiune dintre cele două feţe ale discului de oxizi se măsoară la temperatura indicată de termocuple (fig. 59) cu un potenţiometru în mV.

Conductibilitatea electrică a oxizilor metalici, cu compoziţie stoechiometrică, scade odată cu creşterea numărului atomic al metalului respectiv în şirul următor :

$Sc_2O_3(d^0)$, $TiO_2$ $(d^0)$, $Ti_2O_3$ $(d^1)$, TiO $(d^2)$, $V_2O_3$ $(d^2)$,
$Cr_2O_3(d^3)$, $Mn_2O_3$ $(d^4)$, $Fe_2O_3(d^5)$, FeO $(d^6)$, CoO $(d^7)$,
NiO $(d^8)$, CuO $(d^9)$.



Scanned with OKEN Scanner

Oxizii micşti obţinuţi prin piroliză, aduşi la temperatura camerei, au o rezistenţă electrică mai mare decît $10^6\ \Omega$, care scade pe măsură ce creşte temperatura.

În timpul tratamentului termic pot avea loc diferite schimbări în compoziţie sau structură, cum ar fi schimbarea concentraţiei şi modificarea stării de dispersie a impurităţilor ş.a. De exemplu, prin creşterea temperaturii, conductibilitatea specifică $\rho$ este legată de pierderea oxigenului. Se formează astfel un excedent de ioni pozitivi, respectiv un deficit de oxigen şi oxizii devin nestoechiometrici.

Oxizii nestoechiometrici de forma $MO_x$, unde $1 < x < 2$, prezintă proprietăţi semiconductoare şi conductibilitatea lor electrică depinde de variaţia lui $x$, respectiv de conţinutul în oxigen [150, 158].

Rezistenţa electrică a oxidului dublu $Cu_2O \cdot TiO_2$ este mult mai mare decît suma rezistenţelor oxizilor individuali, util pentru redresori.

Pentru $TiO_2$ valorile conductibilităţii în curent continuu diferă de cele determinate în curent alternativ. În sistemul $CoO—TiO_2$, diferenţa creşte odată cu concentraţia CoO şi devine nulă la concentraţii mai mari de 50% CoO [73].

La oxidul $V_2O_5$ dopat cu $Ga_2O_3$ (1 : 0,1—0,3) se constată o micşorare a conductivităţii electrice şi se confirmă caracterul acceptor al $Ga_2O_3$ faţă de $V_2O_5$, efectul fiind proporţional cu concentraţia [134].

În cazul sistemului $Bi_2O_3—TiO_2$, odată cu creşterea conţinutului de bismut, energia de activare scade la temperaturi înalte, fiind mare la temperaturi joase. Acest fapt face posibilă utilizarea lor, ca termistori de temperaturi înalte a oxizilor bogaţi în $TiO_2$ şi de temperaturi moderate a celor cu un conţinut ridicat de $Bi_2O_3$.

În cazul sistemului oxidic $Cr_2O_3—ZrO_2$, măsurătorile de conductibilitate electrică şi forţă termoelectromotoare arată că toate compoziţiile au proprietăţi semiconductoare, variind în funcţie de conţinutul de zirconiu.

La temperaturi mai joase, cu creşterea procentului de $ZrO_2$ pînă la 46%, se formează soluţii solide de $ZrO_2$ în $Cr_2O_3$, cînd, foarte probabil,

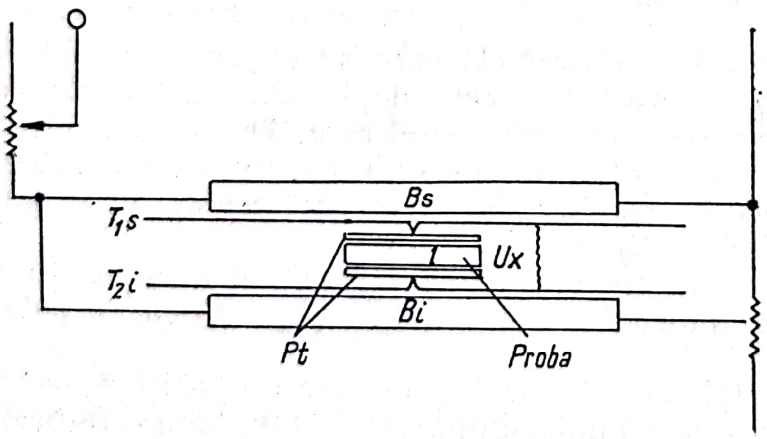



Fig. 59. — Schema instalaţiei pentru măsurarea forţei electromotoare: $T_s$ şi $T_i$ termocuple pentru $t°$ feţei superioare şi inferioare; $p$ — proba; $Pt$ — plăcuţele de Pt de contact cu proba şi termocuplul; $Ux$ — dispozitiv pentru măsurarea variaţiei de tensiune; $Bs$ şi $Bi$ — bare de silită în cuptor.

în sistem apar ioni de $Cr^{4+}$ alături de ionii $Cr^{3+}$. Prezenţa ionilor $Cr^{4+}$ determină natura conductibilităţii, iar raportul [$Cr^{4+}$] : [conc. totală a ionilor de crom] influenţează energia de activare. Faptul că aceasta descreşte şi la un anumit raport devine minimă, ar putea fi explicat printr-un mecanism de salturi („hopping") — golurile sar de la $Cr^{4+}$ la $Cr^{3+}$. Varia-

țiile cu temperatura ale coeficientului Seebeck atestă existența unui mare număr de purtători de sarcină [77].

Probele cu conținutul eutectic de 46% $ZrO_2$ se comportă asemănător cu $ZrO_2$, dovedind o conductibilitate ionică, datorită deplasării golurilor de oxigen cauzate de inserarea în rețea (interstiții) a ionilor $Cr^{3+}$.

Comportarea eutecticului (46% $ZrO_2$ + 54% $Cr_2O_3$) arată posibilitatea utilizării acestuia în termistori de temperaturi înalte.

Bronzurile de $WO_3$—$Na_2O$ sau de $WO_3$—$Li_2O$ au conductibilitate metalică; bronzurile în sistemele W—In sau W—$Ln^{3+}$ probabil că au conductibilitate ionică.

V.4.2. *Constanta dielectrică.* Un dielectric introdus într-un cîmp electric suferă *fenomenul de polarizare*, care poate fi *de deplasare*, analog cu diamagnetismul, ce apare la toate moleculele indiferent dacă au dipol propriu sau nu — și *de orientare*, analog cu paramagnetismul, ce apare la moleculele cu dipol propriu.

Dielectricii sînt utilizați pentru construirea condensatorilor. Dacă între armăturile unui condensator se introduce o lamă de dielectric, sub influența unui cîmp electric moleculele dielectricului se polarizează.

*Constanta dielectrică* a unei substanțe arată de cîte ori este mai mare capacitatea electrică a unui condensator, care are ca dielectric substanța respectivă, decît capacitatea condensatorului la care vidul — luat ca unitate — constituie dielectricul. De exemplu, constanta dielectrică a $ZrO_2$ este $\varepsilon = 12{,}5$, cea a $Bi_4Ti_3O_{12}$ monocristal este $\varepsilon = 112$.

Oxidul dublu $Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$ ($Bi_2Ti_2O_7$) are o constantă dielectrică ridicată, $\varepsilon = 2000$, fiind stabil la variații de temperatură, cu pierdere dielectrică mică.

Constanta dielectrică mare a $BaTiO_3$ se modifică cu temperatura, ceea ce permite utilizarea lui pentru construirea condensatorilor de mare capacitate.

Există mai multe metode de determinare a constantei dielectrice asupra cărora nu stăruim aici.

Constanta care caracterizează cîmpul electric dominînd într-un dielectric (= constanta dielectrică) se numește *permitivitate*.

În sistemul oxidic $TiO_2$—$ZrTiO_4$ se pot obține mase ceramice dielectrice, a căror permitivitate dielectrică scade pe măsura creșterii cantității de $ZrTiO_4$, maximum fiind pentru $TiO_2$, care posedă o permitivitate dielectrică remarcabilă. Deviația $TiO_2$ de la stoechiometrie determină o descreștere a rezistivității și o pierdere însemnată dielectrică. Pe de altă parte însă, sistemul $ZrO_2$—$ZrTiO_4$ nu are aplicații practice, deoarece prezența $ZrO_2$ mărește instabilitatea termică a masei ceramice, însoțită de o conversie polimorfă și de o variație importantă de volum [133].

În sistemul oxidic $TiO_2$ — $La_2O_3$ — $ZrO_2$, produsul de forma $2La_2O_3 \cdot 9TiO_2$ posedă o permitivitate care rămîne constantă pînă la 500°, ceea ce este important pentru dielectricii ceramici de temperatură înaltă.

V.4.3. *Piezoelectricitate.* Toate cristalele feroelectrice sînt și piezoelectrice (ex. $BaTiO_3$), dar un cristal poate fi piezoelectric fără să fie și feroelectric (ex. cuarțul).

Scanned with OKEN Scanner

Piezoeletricitatea este fenomenul care apare în urma unei tensiuni elastice care se aplică cristalului în direcţia axei sale polare şi care îi schimbă polarizarea, rezultînd o polarizare piezoelectrică indusă.

De exemplu, $BaTiO_3$, cu p.t. ~ 1625°, se prezintă în cinci modificaţii cristaline : hexagonală, cubică, tetragonală, ortorombică şi romboedrică. Dintre acestea, modificaţia tetragonală (prisme pătratice) are constanta dielectrică cea mai mare, posedă proprietăţi electrice deosebite şi este cea mai importantă din punct de vedere practic.

Titanatul de bariu supus acţiunii unui cîmp electric puternic se polarizează şi rămîne polarizat şi după încetarea acţiunii cîmpului electric. Acest efect se produce numai la temperaturi inferioare punctului său Curie (120°), deoarece la temperaturi mai înalte, forma tetragonală trece în forma cubică şi efectul este distrus. Titanatul de bariu polarizat prezintă două efecte neobişnuite :

a — la aplicarea unui cîmp electric se inversează polarizarea sa;

b — sub acţiunea unei presiuni, produce un cîmp electric, adică este piezoelectric.

Pe aceste proprietăţi se bazează utilizarea sa la pickup-uri, la tranzistori şi ca generator de ultrasunete.

V.4.4. *Proprietăţi semiconductoare.* O bună parte dintre oxizii simpli sau dubli sînt semiconductori electrici. La temperaturi joase semiconductorii posedă o conductibilitate slabă sau foarte slabă, care însă creşte cu ridicarea temperaturii, invers ca la metale.

Proprietăţile semiconductoare legate de structura cristalină sînt produse de obicei de agitaţia termică, de impurităţi, de defecte de reţea sau de abateri de la stoechiometrie. În cristale electronii sînt distribuiţi în benzi de energie, separate de *benzi interzise* în care nu sînt orbitali electronici. Benzile de energie interzise sînt mult mai înguste decît la izolatori.

Conductibilitatea semiconductorilor creşte odată cu temperatura în mod exponenţial.

Un semiconductor de înaltă puritate manifestă o *conductivitate intrinsecă.* În majoritatea cazurilor, conductivitatea semiconductorilor se datoreşte mai ales impurităţilor şi se numesc *semiconductori extrinseci*, deosebindu-se semiconductori de *tip n* şi semiconductori de *tip p*.

Dacă în reţeaua cristalină a semiconductorului se introduc atomi străini, cu un electron de valenţă în plus — cum ar fi P, As sau Sb pentavalente, faţă de Ge sau Si elemente tetravalente — tocmai electronii liberi aflaţi în plus la elementele pentavalente, sînt purtători de curent, provocat de o energie minimă ce poate fi furnizată de agitaţia termică. Acest fel de impurităţi se numesc *donori*, iar semiconductorii sînt de *tip n*, conductivitatea fiind datorată electronilor de sarcină negativă.

Dacă în reţeaua cristalină a semiconductorului se introduc atomi străini, cu un electron de valenţă în minus — cum ar fi B, Al, Ga sau In, faţă de Si sau Ge — atomul trivalent nu are posibilitatea să asigure stabilitatea celei de a patra legături covalente şi va crea o „gaură" (gol, lacună) prin „confiscarea" unui electron de la o legătură vecină, Si—Si (Ge—Ge). În acest caz, purtătorii curentului sînt în majoritate particule fictiv pozitive „găurile", de unde derivă şi numirea de semiconductor de *tip p*, sau de tip „acceptor". În sistemul oxidic $V_2O_5 - Ga_2O_3$, oxidul $Ga_2O_3$ în cantitate mică (0,1—0,3 %) are caracter acceptor.

Într-un semiconductor oxidic de compoziție nestoechiometrică, unul dintre componenți va acționa ca impuritate. Astfel, ZnO conține în general exces de zinc, iar $Cu_2O$ exces de oxigen. Amîndoi acești oxizi nestoechiometrici sînt semiconductori tipici.

Prin încălzire, semiconductorii de tip *n* se pot transforma în semiconductori de tip *p*.

Substituția unui cation din rețea cu un cation de sarcină inferioară *micșorează* conductivitatea de *tip n*, dar crește cea de *tip p*; substituția cu un cation de valență superioară *mărește* conductivitatea de tip *n* și scade pe cea de tip *p*. De exemplu, $Bi_2O_3$ pur are conductivitate de tip *p*, $TiO_2$ pur are conductivitate de tip *n*, dar în sistemul $Bi_2O_3$—$TiO_2$ pe măsură ce scade conținutul în $Bi_2O_3$, conductivitatea de tip *p* trece spre cea de tip *n*, odată cu creșterea temperaturii [59, 76].

În cazul feritei spinelice de cobalt, $Co_{3-x}Fe_xO_4$, variația lui $x$ în jurul valorii $x = 2$, provoacă variații considerabile ale conductibilității electrice și ale forței termoelectromotoare, fără introducerea ionilor străini în rețeaua spinelului. Se pot realiza astfel probe cu conductivități electrice diferite (*n* sau *p*) avînd aceiași constituenți chimici. În aceste condiții, concentrarea purtătorilor majoritari de sarcină este determinată numai de concentrația ionilor de $Fe^{2+}$ sau a celor de $Co^{3+}$.

Migrarea electronilor sau găurilor pozitive sub acțiunea unui cîmp electric, magnetic sau de difuzie termică, duce la manifestarea altor efecte, altor proprietăți, cum sînt : efectul Hall, emisie foto- și termoelectrică, forță electromotoare etc., care confirmă și mai mult caracterul de semiconductor al materialului cercetat.

## V.5. PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE OXIZILOR DUBLI

Toate substanțele, particule izolate, molecule, asociații macromoleculare etc., indiferent de condițiile fizice și în special de temperatură și presiune, manifestă proprietăți magnetice, adică prezintă o reacție oarecare, în momentul în care sînt plasate într-un cîmp magnetic [8].

Proprietățile magnetice sînt strîns legate de constituția atomilor și moleculelor și din această cauză determinarea lor constituie un mijloc însemnat de investigare a structurii.

Un cîmp magnetic, analog unui cîmp electric, este produs de magneți permanenți sau de conductori prin care circulă curent electric (solenoizi). Cîmpul magnetic este de natură polară, adică ia naștere între doi poli magnetici. De asemenea orice sarcină electrică în mișcare generează un cîmp magnetic.

Un corp oarecare, gaz, lichid sau solid, dacă este plasat într-un cîmp magnetic de intensitate $\vec{H}$, suferă o magnetizare de intensitate $\vec{J}$ proporțională cu intensitatea cîmpului și care se numește intensitate de magnetizare :

$$\vec{J} = K \cdot \vec{H},$$

unde $K$ este o constantă proprie și caracteristică fiecărei substanțe numită „susceptibilitate magnetică". Dacă raportăm valoarea acestei constante la unitatea de volum (1 $cm^3$) $K$ se va numi „susceptibilitate

specifică" și se va nota cu $k$, iar dacă se raportează la unitatea de masă (1 g) se va numi „susceptibilitate masică" notată cu $\chi$.

Între valorile $k$ și $\chi$ există o relație de dependență determinată de faptul că între volumul și masa aceleiași substanțe există o dependență exprimată prin densitatea substanței $d$:

$$k = \chi . d.$$

Susceptibilitatea magnetică se mai poate raporta la masa atomică $A$ a elementului sau la masa moleculară $M$ a compusului considerat, de unde:

$$\chi_A = \chi . A \quad \text{și} \quad \chi_M = \chi . M.$$

O substanță cu susceptibilitatea specifică $k$ plasată într-un cîmp magnetic de intensitate $\vec{H}$ suferă o „inducție magnetică" $\vec{B}$:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi k.$$

Raportul dintre inducția magnetică $\vec{B}$ și intensitatea cîmpului $\vec{H}$ se numește „permeabilitate magnetică $\mu$:

$$\mu = \vec{B}/\vec{H}.$$

Intensitatea unui cîmp magnetic $\vec{H}$ se exprimă în unități electromagnetice c.g.s. numite „oersted", prescurtat „oe".

Dacă o bobină electrică este străbătută de un curent electric, în miezul ei se induce un cîmp magnetic. Intensitatea acestui cîmp, care se măsoară în oersted, este dată de relația:

$$\vec{H} = 0{,}4\ \pi n i,$$

unde $n$ este numărul de ture pe cm în bobină iar $i$ intensitatea curentului în amperi. Un oersted reprezintă intensitatea unui cîmp magnetic care acționează cu o forță de 1 dină asupra unui conductor de 1 cm plasat perpendicular pe direcția liniilor de cîmp și prin care trece un curent de 10 A. Se mai folosește și o altă unitate „gauss" egală ca valoare cu oerstedul. Valorile $\vec{B}$, $\vec{H}$ și $\vec{J}$ se exprimă în aceeași unitate oersted.

Susceptibilitatea specifică $k = \vec{J}/\vec{H}$ nu are dimensiuni, iar susceptibilitatea masică $\chi = k/d$ are dimensiunile inversului unei densități.

Într-un cîmp magnetic neuniform $\vec{H}$, de-a lungul unei linii de forță, vom avea un gradient de cîmp $\partial H/\partial x$. Într-un astfel de cîmp un punct material A va fi supus unei forțe $\vec{F}$:

$$\vec{F} = m\chi H \frac{\partial H}{\partial x}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Metodele de determinare a susceptibilității $\chi$ sînt bazate pe această formulă. În general se cunoaște intensitatea cîmpului magnetic $\vec{H}$ și gradientul de cîmp $\partial\vec{H}/\partial x$ și se pot măsura masa $m$ și forța $\vec{F}$ la care este supusă substanța și se calculează $\chi$.

Atît nucleele cît și electronii care formează atomii se află în mișcare și poartă sarcini electrice, deci generează cîmpuri magnetice. Se pot distinge proprietăți magnetice electronice, adică provenind de la nivelul electronilor și proprietăți magnetice nucleare, de la nivelul nucleelor.

Proprietățile magnetice electronice se pot explica dacă se ține seama de cele două tipuri de mișcări pe care le au electronii. Este mișcarea de revoluție, în jurul nucleului și cea de spin, în jurul axei proprii. Fiecare electron poate fi considerat un magnet elementar care are un moment magnetic orbital și un moment magnetic de spin, împreună formînd momentul magnetic rezultant al electronului. Pentru un sistem cu mai mulți electroni (atom, ion, moleculă) momentul magnetic este rezultanta momentelor electronilor. Momentele magnetice ale electronilor atunci cînd se află perechi în orbitalii atomici sau moleculari se compensează reciproc. Atomii, moleculele, ionii care au toți orbitalii ocupați cu cîte doi electroni cu spin opus nu au moment magnetic permanent.

Sarcinile și mișcările electronilor în atomi, ioni, molecule sau cristale determină, după structura lor, trei tipuri de comportări ale substanțelor respective în cîmp magnetic, respectiv trei tipuri de substanțe: diamagnetice, paramagnetice și feromagnetice.

Această clasificare este bazată pe valoarea susceptibilității magnetice $\chi$ și pe variațiile pe care le suferă în funcție de diferiții factori fizici, în special temperatura.

*Substanțele diamagnetice* sînt caracterizate prin valori ale susceptibilității magnetice $\chi$ negative și mici, de ordinul $10^{-6}$/g, independente de intensitatea cîmpului $\vec{H}$ și de temperatură. Un corp diamagnetic plasat într-un cîmp magnetic neuniform este supus unei forțe $\vec{F}$ negative, adică se va depărta de cîmpul magnetic de intensitate mare. Această proprietate se manifestă în atomii care posedă o structură electronică simetrică, adică au moment magnetic rezultant nul. Pot fi prevăzute proprietăți diamagnetice atunci cînd se cunoaște că o substanță formează solide ionice cu grupări electronice perechi.

*Substanțele paramagnetice* sînt caracterizate prin valori ale susceptibilității magnetice pozitive de ordinul de mărime $10^{-6}$ la $10^{-4}$/g și prin faptul că sînt independente de intensitatea cîmpului $\vec{H}$. O substanță paramagnetică plasată într-un cîmp magnetic neuniform este supusă unei forțe pozitive $\vec{F}$, adică este dirijată spre zonele de intensitate magnetică $\vec{H}$ mai mare.

În general se poate spune că un atom sau o moleculă oarecare va fi paramagnetică dacă posedă un număr impar de electroni. Aceasta se datorește faptului că spinii electronilor nu sînt compensați, iar momentele orbitale ale electronilor sînt nule sau neglijabile și rămîn valabile

numai momentele de spin. Momentul de spin $\mu$ al ionului sau moleculei este dat de expresia

$$\mu = \sqrt{n(n+2)},$$

în care $n$ este numărul de electroni necuplați și se măsoară în magnetoni Bohr. Un magneton Bohr este dat de relația $\frac{eh}{4mc}$ unde $e$ și $m$ sînt sarcina și masa electronului, $c$ este viteza luminii, iar $h$ constanta lui Planck; $1\ \mu_B = 9{,}3 \cdot 10^{-27}$ gauss·cm$^3$.

Determinarea practică a momentelor magnetice permite stabilirea numărului de electroni necuplați, respectiv al orbitalilor ocupați cu un singur electron dintr-o substanță.

Chiar și atomii cu număr par de electroni pot fi paramagnetici dacă stratele electronice interne sînt incomplete. Acesta este cazul elementelor de tranziție și al lantanidelor. În funcție de temperatură substanțele paramagnetice au un comportament diferit și pot fi divizate pe această bază în patru grupe:

a) substanțe *paramagnetice variabile* (ex. $FeCO_3$) pentru care susceptibilitatea magnetică $\chi$ variază liniar cu inversul temperaturii $(1/T)$;

b) substanțe *paramagnetice* așa-zise *constante*, care au o variație particulară în funcție de temperatură și care conform teoriilor moderne alcătuiesc grupa *antiferomagneticelor*;

c) substanțe paramagnetice cu susceptibilitate magnetică $\chi$ foarte slabă $(1 \cdot 10^{-6})$, dependente de existența unui gaz electronic (metalele) care variază puțin cu temperatura (*paramagnetism Pauli*);

d) substanțe paramagnetice cu susceptibilitate foarte slabă, independentă de temperatură.

Susceptibilitatea unei substanțe paramagnetice (cu paramagnetism variabil) urmează o lege (legea Curie) care se exprimă prin relația

$$\chi = \frac{C}{T},$$

unde $T$ este temperatura absolută, iar $C$ este constanta Curie. Inversul susceptibilității este funcție de temperatură

$$\frac{1}{\chi} = f(T) = \frac{T}{C}$$

și dreapta de pantă $1/C$ trece prin zero absolut. Weiss însă a observat că dacă $1/\chi = f(T)$ este liniară în funcție de temperatură, în realitate legea Curie nu este așa de simplă cum s-ar părea. Deoarece la extrapolare spre temperaturi joase, dreapta $1/\chi = f(T)$ nu trece totdeauna prin zero absolut (originea axelor), ci printr-un punct de pe abscisă $\theta$. În aceste cazuri, $\theta$ este pozitiv sau negativ și se numește temperatura Curie paramagnetică. În consecință, legea Curie este modificată prezentîndu-se sub forma

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}$$

Scanned with OKEN Scanner

și se numește legea Curie-Weiss, unde C este constanta Curie, $1/C$ panta curbei, iar $\theta$ punctul Curie.

Prin urmare, susceptibilitatea paramagnetică este invers proporțională cu temperatura. La temperaturi mai joase substanțele prezintă forme de magnetism ordonat (fero-, feri- și antiferomagnetism); punctul Curie (sau punct Néel) este o temperatură critică, deasupra căreia ordinea magnetică dispare și apare sub forma de magnetism dezordonat, care este paramagnetismul.

Langevin [8] constată că particulele elementare posedă un moment magnetic permanent, independent, fără a se influența reciproc. Momentele magnetice au tendința, ca într-un cîmp magnetic să se orienteze paralel cu cîmpul. Înainte de aplicarea cîmpului ($\vec{H} \neq 0$) momentele particulelor sînt statistic dezordonate, iar momentul rezultant este nul. Agitarea termică se opune ordinii pe care tinde să o creeze cîmpul magnetic aplicat.

*Substanțele feromagnetice* sînt acelea care posedă un moment magnetic propriu, adică un moment magnetic care se manifestă și în absența unui cîmp magnetic exterior. În cazul acestor substanțe, cîmpuri magnetice cu intensități relativ slabe produc magnetizări de valoare ridicată și saturarea magnetică este ușor atinsă.

Susceptibilitatea magnetică $\chi$ a acestor corpuri este pozitivă și foarte mare, depinde de temperatură, de intensitatea cîmpului magnetic $\vec{H}$ și de istoria magnetică, termică și mecanică a probei. Aceste corpuri sînt puternic atrase în zonele de cîmp magnetic puternice. Deasupra unei anumite temperaturi, numită temperatură Curie, aceste corpuri devin paramagnetice.

Dintre toate elementele numai Fe alfa, Co, Ni, Gd și probabil Dy sînt feromagnetice. Fenomenul este atribuit faptului că aceste elemente sînt metale de tranziție cu straturile *d* necompletate și că apare o aliniere a spinilor electronilor neîmperecheați. Raportul dintre momentul mecanic indus de cîmp și momentul magnetic al substanțelor feromagnetice este de 2 în cazul substanțelor în care magnetizarea provine de la spinii electronilor și de 1 dacă se datorește mișcării orbitale. Măsurători practice au arătat că valoarea acestui raport la substanțele feromagnetice este între 1,85 și 2. În afară de metalele de mai sus, o serie de aliaje care le cuprind au proprietăți feromagnetice.

Există o serie de aliaje, fără fier, care prezintă feromagnetism, în timp ce componentele individuale nu au acest efect (ex. Cu—Mn—Al).

O altă grupă de substanțe feromagnetice sînt feritele. Din punct de vedere structural sînt spineli cubici analogi magnetitei (vezi paragraful 2.8). $Fe_3O_4$ este feromagnetică. Magnetita este de fapt $FeO—Fe_2O_3$, iar în ferite ionul $Fe^{2+}$ din FeO este înlocuit cu Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd sau chiar cu un amestec din aceste elemente. Proprietățile magnetice ale feritelor se datoresc diferenței momentelor magnetice a două rețele secundare. De aici sugestia de a fi numite *ferimagnetice*.

Sursa feromagnetismului se găsește în spinul electronic și deci se poate presupune că fiecare electron se poate comporta ca un magnet. Dacă acest magnet este introdus într-un cîmp magnetic, acesta se va alinia în cîmp după direcția spinilor. Deoarece un electron are două

Scanned with OKEN Scanner

direcţii de spin, el se poate orienta în cîmp în două direcţii opuse. Condiţia necesară ca un corp să fie magnetic este ca să existe mai mulţi electroni aliniaţi într-o direcţie decît în cea opusă. Efectul cîmpului se datoreşte deci faptului că există mai mulţi electroni aliniaţi după una din direcţii. În substanţele feromagnetice acest aranjament este ireversibil în sensul că electronii o dată aliniaţi tind să rămînă astfel.

Dintre oxizii simpli şi dubli studiaţi vom găsi reprezentanţi în toate tipurile de magnetism. Aşa de exemplu $Cu_2O$ este diamagnetic; $Ag_2O$ tot diamagnetic are $\chi = -68{,}6.10^{-6}$. $Ni_2SiO_4$ ($\chi = 39{,}3.10^{-6}$ şi 3,0 $\mu_B$) este paramagnetic.

$NiTiO_3$ şi $FeTiO_3$ sînt feromagnetici. În titanatul de fier spinii sînt paraleli în fiecare plan dat şi antiparaleli în planele vecine.

În clasa oxizilor dubli perowskitici $A^{3+}B^{3+}O_3$ există şi compuşi cu proprietăţi magnetice. $M^{3+}FeO_3$ (M = La, Gd) sînt antiferomagnetici; $BiFeO_3$ este feromagnetic ca şi $BiMnO_3$, $LaCrO_3$, $BiCrO_3$. În cazul bronzurilor de W—Na susceptibilitatea magnetică este comparabilă cu cea a metalelor.

După propiertăţile magnetice oxizii metalici se împart în două grupe:

a) compuşi care prezintă o magnetizare (antifero-, feri- sau feromagnetici) ca urmare a interacţiunii puternice ce poate apărea între electronii necomplet localizaţi sau între cei localizaţi;

b) compuşi care nu prezintă moment magnetic permanent, ca o consecinţă a interacţiunii electronilor care aparţin unor benzi extensiv delocalizate.

Multe substanţe care joacă rol de catalizatori solizi au proprietăţi magnetice, sînt fero- sau paramagnetice. Prin urmare studiile de magnetochimie permit determinarea calităţilor de catalizatori, printre care în primul rînd se numără oxizii simpli şi dubli.

Prin măsurători magnetice se pot obţine date pentru studiul mecanismului chimisorbţiei, deoarece adsorbţia unor molecule pe suprafaţa unui catalizator solid este însoţită de variaţia magnetizării lui.

Proprietăţile magnetice ale feritelor sînt diferite de cele ale metalelor şi din această cauză au o importanţă deosebită în industria electronică.

Proprietăţile magnetice ale feritelor prezintă două aspecte diferite:

— magnetizarea de saturaţie a feritelor este mai mică decît cea a metalelor,

— susceptibilitatea paramagnetică a feritelor deasupra punctelor Curie este diferită de cea observată la metale.

Proprietăţile magnetice ale feritelor se datoresc structurii lor cristaline, fiind însă puternic influenţate de mai mulţi factori, cum sînt: forma şi mărimea particulelor care reacţionează; condiţiile de sinteză (temperatura, atmosfera, timp); atmosfera în cuptor şi viteza de răcire.

Magnetismul oxizilor cu structură spinel se explică (L. Néel) presupunînd că interacţiunile dintre ionii metalici din poziţiile tetraedrice şi cele octaedrice (interacţiuni A—B) sînt puternice şi negative, iar interacţiunile ionilor din aceeaşi subreţea (interacţiunile A—A şi B—B) sînt relativ slabe. De exemplu în metatitanatul de cobalt, $CoTiO_3$, structura

Scanned with OKEN Scanner

sa antiferomagnetică derivă din interacțiunea ionilor diamagnetici $Ti^{4+}$ și ionii paramagnetici $Co^{2+}$. Deci, momentul magnetic rezultant al unui astfel de compus este diferența dintre magnetizarea subrețelelor A și B. În cazul magnetizării de saturație, spinii orientați antiparalel nu sînt complet compensați (fig. 60).

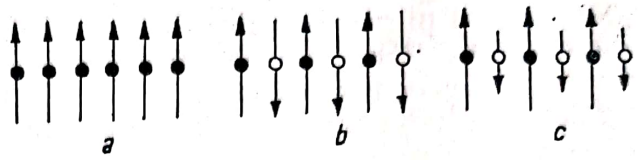



Fig. 60. — Schema dispoziției spinilor în : *a* — feromagneți ; *b* — antiferomagneți ; *c* — ferimagneți (ferite).

## V.6. PROPRIETĂȚI CATALITICE ALE COMPUȘILOR OXIDICI

V.6.1. *Considerații generale asupra catalizei și catalizatorilor oxidici.* Există foarte numeroase studii privind acțiunea catalitică a oxizilor simpli și a oxizilor dubli în multe reacții catalitice în mediu heterogen (catalizatorul solid, reactanții lichizi sau gazoși).

În cataliza heterogenă, reacția chimică are loc la suprafața catalizatorului solid și este precedată de adsorbția substanțelor reactante.

Reacțiile catalitice heterogene se desfășoară în cinci etape : 1 — difuzia substanței la suprafața catalizatorului ; 2 — chimisorbția lor ; 3 — reacția chimică ; 4 — desorbția produșilor de reacție ; 5 — difuzia produșilor de reacție de la suprafața catalizatorului în afară în faza lichidă sau gazoasă.

Etapele 2, 3 și 4 sînt cele principale. În urma ciocnirilor neelastice și eficiente ale moleculelor sau ionilor reactanților, are loc adsorbția pe centrele active ale catalizatorilor.

Adsorbția depinde de viteza particulelor reactante, distingîndu-se : *adsorbția fizică*, slabă, viteza particulelor fiind mică și *chimisorbția* sau adsorbția chimică, care are loc cînd viteza particulelor este mare și duce la o adsorbție puternică.

Adsorbția fizică are loc la temperaturi joase și este proporțională cu temperatura absolută. Catalizatorul funcționează ca donor de electroni, iar reactantul ca acceptor. La temperatură ceva mai ridicată, moleculele sau ionii adsorbiți sînt cedați în stare neschimbată (desorbție).

Chimisorbția se petrece la temperatură obișnuită sau la o temperatură mai ridicată, iar particulele adsorbite sînt reținute mai puternic, tăria fiind de ordinul tăriei legăturilor chimice.

Chimisorbția prin adsorbție disociantă ușurează desfacerea legăturilor simple. Prin adsorbție moleculară desface legăturile multiple sau poate determina reacții redox mai complicate. Toate aceste posibilități depind de specificitatea catalizatorilor.

Moleculele substratului (reactanților) chimisorbit la suprafața catalizatorului își slăbesc legăturile și pot reacționa mai ușor între ele dînd naștere la produși noi cu legături chimice mai stabile decît legăturile formate cu catalizatorul.

În fenomenul de desorbție, moleculele produsului rezultat din reacția catalitică se desprind de catalizator, locul lor este ocupat din nou de alte molecule din substrat, continuîndu-se astfel procesul catalitic.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţiile catalizate decurg la temperaturi mai joase şi la presiuni mai mici, în condiţii mai blînde decît în absenţa catalizatorului.

Catalizatorii pot să aibă acţiuni specifice, cînd pot să rezulte produşi cu totul diferiţi plecînd de la acelaşi substrat, pe catalizatori diferiţi.

Chimisorbţia moleculelor care dau compuşi stabili cu catalizatorul, anulează proprietăţile lui catalitice, îl otrăvesc. Se evită acest fenomen nedorit prin purificarea îngrijită a substratului de substanţele dăunătoare ($H_2S$, $H_2Se$, $PH_3$, $AsH_3$ etc.).

De obicei reacţia chimică în cataliza heterogenă este etapa determinantă de viteză, fiind influenţată de anumiţi factori, cum sînt : natura şi structura catalizatorului, oxizi simpli sau dubli etc., suprafaţa de contact (pulbere fină sau masă poroasă), temperatura, presiunea compuşilor gazoşi ai reacţiei ş.a.

Adesea pentru catalizator se utilizează un *suport poros* (de exemplu, $Al_2O_3$, $TiO_2$, $SiO_2$, $SiO_2-ZrO_2$ şi alte sisteme de oxizi, aluminosilicaţi, cărbune activ şi alţii) pe a cărui suprafaţă se depune substanţa activă (catalizatorul propriu-zis) sub formă fin divizată.

Catalizatorii în stare solidă, oxidici sau alte combinaţii, pot să aibă caracter acid sau bazic.

Catalizatori solizi acizi pot fi metale fin divizate, oxizi simpli sau dubli, acizi puţin volatili ($H_3PO_4$, $H_2SO_4$) pe suport solid poros, sărurile oxiacizilor minerali (fosfaţi, wolframaţi...), cationiţi etc.

Catalizatori solizi cu caracter bazic pot fi oxizii şi hidroxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sau unele săruri ale acestor elemente (carbonaţi, carburi, sulfuri...), sisteme de oxizi etc.

Un catalizator bun trebuie să posede activitate şi selectivitate înaltă, să aibă stabilitate chimică, termică şi mecanică.

Explicaţia teoretică a catalizei heterogene prezintă mai multe aspecte care încă nu sînt pe deplin elucidate. Se iau în considerare factorul geometric, factorul electronic (reacţii acceptoare sau donoare de electroni), teoria multipleţilor şi alţi factori.

Aici ne vom ocupa de anumite aspecte experimentale privind catalizatorii oxidici cu proprietăţi semiconductoare. În general, oxizii metalici simpli sau dubli au proprietăţi semiconductoare datorită în parte defectelor de reţea, prin care se manifestă şi proprietăţi catalitice, activitatea catalitică fiind direct legată de natura şi concentraţia purtătorilor de sarcină.

Pentru procesele de oxidare se folosesc de obicei catalizatori ce conţin metale tranziţionale cu straturi electronice incomplet ocupate. Aceste feluri de catalizatori sînt formaţi, fie din metale pe suporturi oxidice, fie din oxizi simpli semiconductori sau oxizi dubli semiconductori.

Pentru exemplificarea manifestării naturii catalizatorului se poate menţiona că, în cazul oxidării hidrogenului, $Co_3O_4$ are o activitate catalitică mai mare decît $TiO_2$, deoarece energia legăturii oxigenului la suprafaţa $Co_3O_4$ este mai mică (17—20 kcal/mol), iar la $TiO_2$ este mai mare (40 kcal/mol) [141]. Tot aşa, se poate menţiona că activitatea catalitică a unor oxizi, de exemplu pentru oxidarea amoniacului la temperaturi joase de 220—440°, descreşte după natura oxizilor în ordinea [145]:

$$Cr > Ni > Co > Mn > Fe > V > Cu > Cd$$

Scanned with OKEN Scanner

Activitatea catalitică a oxizilor dubli, în special la feritele spinelice, variază după natura metalului bivalent, dar şi după natura reacţiei catalizate. Dacă se consideră, de exemplu, reacţiile test de oxidare catalitică a acidului formic cu apă oxigenată pe ferite de tipul $M^{II}Fe_2O_4$, activităţile acestora descresc după natura metalului bivalent în ordinea şirului: $Cu > Cd > Zn > Mg > Co > Ni$. În schimb pentru reacţiile de oxidare totală a metanului pe ferite de acelaşi tip, activitatea catalitică depinde de natura metalului bivalent în ordinea următoare: $Ni > Co > Cd > Cu > Mg > Mn$.

În reacţia test a oxidării catalitice a CO, ferita de zinc, spinel normal, $ZnFe_2^{3+}O_4$, este mai activă decît ferita de magneziu, cu structură de spinel invers, $Fe^{3+}(Mg^{2+}Fe^{3+})O_4$. Aceasta s-ar putea explica prin faptul că ionii $Fe^{3+}$, în primul caz sînt situaţi în interstiţiile octaedrice, unde pot reacţiona mai uşor ca acceptori de electroni faţă de CO donor de electroni. În spinelul invers, numai jumătate din numărul ionilor de $Fe^{3+}$ ocupă poziţii octaedrice, de aici rezutînd şi activitatea mai mică [150]. Exemplele se pot înmulţi.

În cazul catalizatorilor formaţi din oxizi dubli, activitatea lor diferă nu numai datorită naturii componenţilor, ci şi influenţei reciproce a celor doi sau mai mulţi oxizi.

Dacă unul din componenţi nu este catalizator, atunci, pe măsură ce creşte concentraţia lui, activitatea catalitică a celui de-al doilea component scade liniar (curba *1*). De exemplu, dacă se introduce $Al_2O_3$ (conductor electronic) în CoO (conductor prin găuri) se micşorează activitatea catalitică a acestuia din urmă. Tot aşa dacă se adaugă $TiO_2$ la $Cr_2O_3$ [52, 74].

Cînd activitatea unuia dintre constituenţii catalizatorului este mai bună decît a celui de-al doilea, atunci pe măsură ce creşte conţinutul primului, activitatea catalitică a oxidului dublu creşte liniar (curba *2*). De exemplu pentru oxidarea amoniacului, $Co_3O_4$ sau $Co(TiCo)O_4$ sînt mai activi decît titanaţii $CoTiO_3$ şi $CoTi_2O_5$. Deci cu cît cantitatea de cobalt creşte, se măreşte şi activitatea catalizatorului oxid dublu [139]. Se manifestă astfel un efect aditiv în ambele cazuri (curbele *1* şi *2*).

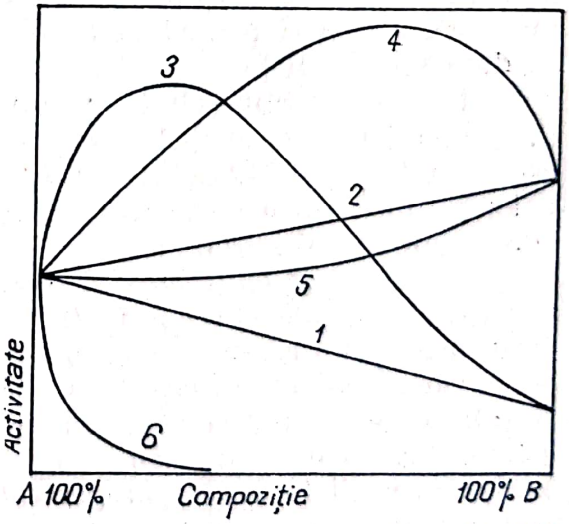



Fig. 61. — Influenţa reciprocă a doi oxizi asupra activităţii lor catalitice.

Există cazuri în care, la adăugarea unui component, activitatea catalitică a celui de-al doilea creşte foarte mult, depăşind aditivitatea, avînd loc o activare simplă (curba *3*) sau o activare reciprocă (curba *4*). De exemplu, activitatea catalizatorului $Fe_2O_3—Cr_2O_3$, studiat pentru oxidarea amoniacului, se măreşte mult prin adăugare de $Co_3O_4$ [140].

Uneori, la amestecul a doi componenţi apar abateri esenţiale de la aditivitate, avînd loc o dezactivare (curba *5*) sau chiar o otrăvire a componentului activ (curba *6*) [142]. Cele şase curbe sînt reprezentate în figura 61.

Scanned with OKEN Scanner

Substanța care, fiind adăugată în cantități mici (dopare) unui catalizator, îi mărește activitatea, se numește promotor sau modificator. Promotorii pot influența selectivitatea unui catalizator, mărind-o sau micșorînd-o, influențînd uneori și stabilitatea lor. Rezultă că prin dopare se pot modifica proprietățile catalizatorului în modul dorit [143]. De exemplu, adăugînd 1% NaOH la $WO_3$, se formează un bronz de wolfram, care are o activitate mai mare pentru oxidarea completă a hidrocarburilor. De asemenea, activitatea $TiO_2$ dopat cu $10^{-4}$ g $Co^{3+}$/g $TiO_2$ este mai mare decît $TiO_2$ singur, în reacția de oxidare a acidului linoleic cu oxigenul atmosferic [144].

Diferitele soluții solide de oxizi pot avea o activitate catalitică mare datorită unui mecanism electronic. De asemenea, activitatea unui catalizator depus pe un suport ceramic pe bază de $Al_2O_3$, $TiO_2$, $SiO_2$, $ZrO_2$, $ZrSiO_4$ ș.a. este mărită datorită suportului care în aceste condiții nu mai este un corp inert.

Temperaturile de reacție depind de tipul semiconductorului oxidic. De exemplu, la oxidarea amoniacului, pentru semiconductori de tip *p* (CoO), temperaturile de reacție sînt mai mici ; pentru cei de tip *n* ($\sim TiO_2$), temperaturile sînt mari, iar pentru izolatori ($TiO_2$), temperaturile de reacție sînt foarte mari [146].

Presiunea are rol deosebit în cazul reactanților gazoși. De exemplu, randamentul oxidării CO pe semiconductor de tip *n* ($\sim TiO_2$) crește prin mărirea presiunii [147]. Cînd viteza de reacție reactant-suprafața catalizatorului este mică, interacțiunea gazelor reactante cu suprafața va depinde de metoda de preparare a catalizatorului. Dacă viteza de reacție reactant-suprafață este mare, atunci activitatea catalitică depinde de natura și compoziția fazei gazoase.

Pentru lămurirea mecanismului catalizei în vederea utilizării practice a rezultatelor obținute, s-au studiat relațiile care există între activitatea catalitică și proprietățile electrice (semiconductoare) ale sistemelor oxidice [148, 149].

La chimisorbția hidrogenului și oxigenului pe ferite de cobalt — $Co_{3-x}Fe_xO_4 (1{,}93 \leqslant x \leqslant 2{,}07)$, viteza reacției de schimb depinde atît de valoarea lui *x* cît și de tratamentul termic aplicat catalizatorului. Cînd valoarea lui *x* crește, crește și energia de activare a reacției, odată cu scăderea numărului ionilor de $Co^{3+}$ superficiali.

Activitatea catalitică a unei ferite diferă de activitatea catalitică a oxizilor simpli corespunzători luați separat. În general, activitatea tuturor feritelor studiate este mai mică decît activitatea oxidului $\alpha$-$Fe_2O_3$.

De obicei modificațiile cristaline de temperatură joasă ale oxizilor simpli și dubli sînt cele mai active. De exemplu, $TiO_2$ în forma anatas este mai activ decît în forma rutil, dar în procesul catalitic anatasul trece în forma rutil la o temperatură de 400—450°, mult mai joasă decît în absența reacției catalitice cînd această trecere are loc abia la 850—900°.

Din observațiile făcute în diferite cercetări se deduce că, în cazul catalizatorilor micști, maximul activității este atins la limita de separare a două faze solide unde pot avea loc și transformările polimorfe [142, 152].

În aceleași procese catalitice, diferiții catalizatori oxidici se comportă diferit. De exemplu, $Co_3O_4$, $MnO_2$, NiO, CuO prezintă activitate mare în reacțiile de oxidare completă, iar oxizii ZnO, $Cr_2O_3$, $V_2O_5$, $TiO_2$, în

aceleaşi reacţii, au o activitate redusă dar o selectivitate înaltă privind oxidările parţiale, depinzînd şi de natura reactanţilor. Astfel, în reacţia de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică, activitatea catalizatorilor oxidici descreşte în ordinea : $Co_3O_4 > CuO > MnO_2 > NiO > CrO_3 > > ZnO > V_2O_5 > TiO_2$, dar selectivitatea urmează aproximativ o ordine inversă.

V.6.2. *Prepararea catalizatorilor.* La fabricarea catalizatorilor heterogeni de diferite tipuri se aplică diferite operaţii tehnologice, asemănătoare cu cele menţionate la obţinerea oxizilor dubli, cum sînt : precipitarea sau coprecipitarea, impregnarea unui suport „inert" cu soluţii de combinaţii active, urmate de filtrare, spălare, uscare, calcinare şi condiţionare prin presare sau nu.

În toate procedeele de fabricare trebuie să se ţină seama de anumite condiţii tehnologice privind puritatea cerută produsului final, concentraţia şi omogenitatea corespunzătoare, structura poroasă şi suprafaţa specifică optimă, stabilitatea termică, rezistenţa mecanică şi economicitatea procesului de fabricare a catalizatorului.

În laborator se cercetează proprietăţile fizice şi chimice, stabilirea legăturii reciproce între compoziţia chimică, activitatea şi selectivitatea catalitică, precum şi obţinerea datelor necesare trecerii de la aparatura de laborator la cea industrială [151].

V.6.3. *Metode de cercetare a proprietăţilor catalizatorilor.* Între proprietăţile chimice o deosebită importanţă are aciditatea sau alcalinitatea catalizatorului.

În general centrele active pe suprafaţa catalizatorilor sînt considerate a fi „acide", formînd fie centre acide Lewis, capabile să accepte electroni de la moleculele adsorbite, fie centre active Brőnsted, care pot dona un proton moleculei adsorbite.

Centrele acide adsorb molecule de amoniac sau dau coloraţia caracteristică indicatorilor acid-bază. Ionii alcalini ($Na^+$ sau $K^+$) blochează centrele active şi reduc activitatea catalizatorului.

Catalizatorul acid are funcţia de a introduce în molecula reactantă protonul sau ionul pozitiv ; catalizatorul bazic favorizează îndepărtarea protonului sau introducerea anionului în moleculă.

Aciditatea catalizatorului poate fi influenţată prin metoda de preparare, prin diferite tratamente după preparare, de temperatură, de presiune, de radiaţii ionizante ş.a.

Determinarea cantitativă a acidităţii catalizatorilor solizi permite şi stabilirea corelaţiei între aciditatea catalizatorilor şi activitatea lor catalitică.

În literatură se menţionează foarte multe şi diferite metode de determinare şi caracterizare a centrilor activi acizi, de la cele mai simple metode chimice (titrare cu alcalii în soluţii apoase sau neapoase în care catalizatorii se află în suspensii) pînă la metode spectrale şi alte metode moderne [153, 154].

Se cere ca metoda aplicată să nu altereze proprietăţile specifice ale catalizatorilor, iar condiţiile în care se fac determinările să fie cît mai apropiate de cele în care lucrează catalizatorul.

Scanned with OKEN Scanner

Se recomandă aplicarea mai multor metode chimice și fizice pentru a se putea obține rezultate informative cît mai aproape de realitate, un principiu valabil în orice cercetare științifică.

Dintre proprietățile fizice ale catalizatorilor se urmăresc mărimea suprafeței specifice, structura și distribuția porilor, compoziția de fază, structura rețelei cristaline, proprietăți electrice și magnetice (conductibilitate, susceptibilitate magnetică etc.), proprietăți mecanice (rezistența la presare și uzură).

Capacitatea de adsorbție depinde de *suprafața specifică*, adică suprafața activă a unui gram de catalizator solid accesibilă moleculelor de substanță adsorbită. *Suprafața specifică* se determină cu ajutorul izotermelor de adsorbție de tip Langmuir sau B.E.T., care permit aflarea numărului de moli adsorbiți în stratul monomolecular. Prin metoda chimisorbției selective se pot obține informații pentru stabilirea activității fiecărui component în parte în corelație cu gradul de dispersie a fazei active [142, 155].

Cu cît suprafața specifică este mai mare și particulele la suprafață sînt aranjate mai dezordonat, cu atît catalizatorul este mai eficient.

Pentru lămurirea compoziției de fază a catalizatorilor se utilizează *analiza termodiferențială*. De exemplu, prin această metodă (DTA) aplicată sistemului de oxizi dubli, $MoO_3—Bi_2O_3$, s-au găsit trei compuși bine definiți: $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$, $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ și $3Bi_2O_3 \cdot MoO_3$, precum și un număr de faze, soluții solide, de tipul $Bi_{1-x}Mo_xO_{1.5(1+x)}$, în care $0{,}05 < x < 0{,}15$ [156, 157].

Dar, în primul rînd, pentru determinarea compoziției de fază este utilizată *metoda roentgenografică* (v. IV.4). Formarea unei soluții solide modifică parametrii rețelei, rezultînd o deplasare a liniilor de pe roentgenogramă.

*Metoda electronografică*, la care pătrunderea fasciculului de electroni este mult mai mică decît a radiațiilor roentgen, permite studiul compoziției de fază a stratului superficial al catalizatorilor.

Cu ajutorul *spectrelor IR* (v. IV.6.2) se pot observa interacțiunile și perturbațiile care apar pe suprafața catalizatorilor în decursul chimisorbției, precum și pentru stabilirea structurii speciilor adsorbite.

Tot prin spectrele IR ale moleculelor adsorbite se pot obține informații asupra existenței unor centre de adsorbție mai active și mai puțin active. Dacă spectrele IR se înregistrează în decursul experiențelor de desorbție, se constată că unele specii sînt îndepărtate mai ușor de la suprafață; de aici rezultă că ele au fost adsorbite pe centre mai puțin active.

În studiul întreprins de A. Popescu, A. Szabo și P. Fink [159] asupra catalizatorilor $MoO_3—Fe_2O_3$, $MoO_3—Bi_2O_3$ și $MoO_3—Bi_2O_3—Fe_2O_3$, sub formă de discuri foarte subțiri, metoda spectrelor în IR s-a dovedit a fi foarte valoroasă, pentru caracterizarea stucturii catalizatorului însuși și în special pentru caracterizarea acțiunii reciproce adsorbtive la suprafața catalizatorului.

În sistemul de catalizatori $MoO_3—Fe_2O_3$ de compoziție variabilă, sau molibdații de Pb, Ca sau Ba, după Boreskov și alți autori [142, 160, 161], în spectrul lor IR banda intensă de la 810—840 $cm^{-1}$ și banda slabă 900—910 $cm^{-1}$ sînt atribuite oscilațiilor tetraedrului ($MoO_4$), iar cele din jurul a 1000 $cm^{-1}$ sînt caracteristice octaedrului ($MoO_6$). Deoarece în

sistemul de oxizi $MoO_3$—$Fe_2O_3$, la raportul de (1Fe : 1,5Mo) se înregistrează o bandă intensă la 845 $cm^{-1}$ și lipsește banda din domeniul ~1000 $cm^{-1}$, spectrul fiind identic atît după uscare la 110°, cît și după calcinare la 400°, se deduce că la acest raport (Fe : Mo) se formează molibdatul normal de fier, $Fe_2(MoO_4)_3$. La alte rapoarte de amestec, se formează, pe lîngă molibdatul normal, și alți compuși oxidici din sistemul studiat.

V.6.4. *Determinarea conductibilității electrice a catalizatorilor heterogeni.* În general, reacțiile catalitice implică o interacțiune electronică între molecule adsorbite și suprafața catalizatorului, în etapa cea mai lentă a procesului catalitic [150]. După unii autori, factorul electric ne dă informații asupra proprietăților electrice colective ale corpului solid, în special asupra catalizatorilor semiconductori. Alți autori consideră că informațiile obținute prin tehnica conductibilității electrice au o valoare relativă și trebuie să fie corelate cu alți parametri [162].

Oxizii metalelor tranziționale au o activitate catalitică deosebită, datorită configurației electronilor *d*. Unele neregularități în procesele catalitice duc, însă, la ideea combinării factorului electronic cu factorul energetic, cum ar fi tăria legăturii metal-oxigen. Pe lîngă acestea, modul de preparare și dopare sau condițiile de reacție modifică structura electronică a catalizatorilor.

Pentru unele reacții, cum ar fi oxidarea CO, se constată că oxizii de tip *p* sînt mult mai activi decît oxizii de tip *n*, dar în cazul oxidării hidrocarburilor sînt foarte puțin selectivi. De exemplu, în seriile oxizilor următori, activitatea descrește în ordinea :

Oxizii de tip *p* ($Cu_2O$, CoO, $Mn_2O_3$, NiO) > izolatori (MgO, CaO) > > oxizii de tip *n* (ZnO, CdO, $TiO_2$, $Ga_2O_3$)

de unde se trage concluzia că mecanismul catalitic este controlat de factori electronici și ionici.

Uneori se constată și o influență a tratamentului termic prealabil. Astfel dacă ZnO (NiO, $Cu_2O$ etc.) este încălzit peste 500°, se micșorează conductibilitatea lui electrică datorită formării vacanțelor de oxigen în rețea, în urma desorbției.

În cazul oxizilor dubli (tip *p* + tip *n*), efectul catalitic variază de la sistem la sistem de oxizi, iar doparea acestui fel de catalizatori modifică, în majoritatea cazurilor, proprietățile lor catalitice.

Multe substanțe, care joacă rol de catalizatori solizi, sînt feromagnetice sau paramagnetice. *Studiile magnetochimice* ale catalizatorilor au adus noi informații asupra structurii lor și asupra variațiilor observate în timpul desfășurării proceselor catalitice [150, 155, 158, 163].

În cataliza heterogenă mecanismul chimisorbției se bazează pe variația magnetizării care însoțește adsorbția pe suprafața catalizatorului solid [150, 158].

De exemplu, pentru oxidarea benzenului la anhidridă maleică se folosește drept catalizator selectiv sistemul de oxizi $V_2O_5$—$MoO_3$, sub formă de soluții solide cu proprietăți semiconductoare de tip *n*. Prezența $MoO_3$ în rețeaua cristalină a $V_2O_5$ determină formarea centrelor paramag-



Scanned with OKEN Scanner

netice, însoțită de modificarea activității catalitice. Aceste centre paramagnetice sînt atribuite ionilor de $V^{4+}$ [164].

La catalizatorii de $Cr_2O_3$ pe suport de $Al_2O_3$, susceptibilitatea magnetică este mult superioară față de cea a $Cr_2O_3$ pur cristalin [155].

Din cele arătate mai sus rezultă că fenomenele ce au loc în procesele de cataliză heterogenă nu sînt încă pe deplin lămurite. Din experiențele întreprinse pînă în prezent s-au scos în evidență unele regularități care nu pot fi în întregime generalizate, fiind necesare noi și migăloase cercetări.

## V.7. CÎTEVA ASPECTE TEORETICE PRIVIND INTERPRETAREA PROPRIETĂȚILOR OXIZILOR SIMPLI ȘI DUBLI

Printre proprietățile sistemelor de oxizi, unele din ele prezintă un deosebit interes teoretic și practic. Pentru explicarea acestor proprietăți s-au emis diferite teorii care ating anumite laturi ale problemelor puse, considerate de mulți cercetători ca nefiind încă suficient adîncite, mai ales din punct de vedere cantitativ. Așa, de exemplu, este cunoașterea și explicarea mecanismului conductivității. Se consideră că acest fenomen are loc prin salturi sau prin benzi de conductibilitate.

În cele ce urmează, vom menționa foarte scurt unele teorii care urmăresc explicarea proprietăților oxizilor metalici.

Astfel, F. J. Morin arată că pentru explicarea proprietăților și comportamentului oxizilor binari trebuie considerată mai ales suprapunerea, mai mult sau mai puțin întinsă, a orbitalilor electronici între ionii vecini. J. B. Goodenough apelează la noțiunea orbitalilor moleculari.

În teoria sa, R. R. Heikes se referă la o difuziune termică activată, care ar permite o interpretare a proprietăților întregii familii de semiconductori prin mecanismul benzilor sau a salturilor.

Alți autori, cum sînt Irkhin, Turov sau Calecki, pun accentul pe proprietățile electrice și magnetice în paralel.

În ultimii 10 — 15 ani, J. B. Goodenough s-a preocupat îndeaproape de diverse domenii din fizica corpului solid, legate de posibilitățile și cerințele chimiștilor asupra stării solide. Multiplele rezultate, aspecte și interpretări teoretice originale le aplică la mai multe serii omoloage de compuși oxidici, întrunite în monografia apărută recent „Les oxydes de métaux de transition", tradusă din limba engleză de A. Casalot [166].

În monografia sa, Goodenough arată că numeroase proprietăți fizice sînt legate cel mai adesea de existența subnivelului *d* parțial ocupat. În același timp, electronii *s* și *p* posedă un caracter colectiv ocupînd, datorită electronegativității puternice a oxigenului, benzi de legătură care sînt saturate, fiind responsabili de energia reticulară a cristalului. Electronii 4*f* sau 5*f* sînt localizați și ocupă nivele de energie mai profunde și datorită ecranizării de către electronii *s* sau *p* periferici, aceste nivele sînt foarte puțin sau deloc influențate de atomii înconjurători.

Electronii *d* au însă un caracter intermediar de a cărui natură depinde ansamblul interacțiunilor nucleare sau electronice pe care le suferă. Ei pot fi sau localizați pe atomul respectiv sau colectivi, în care caz se pot considera ca aparținînd benzilor de energie, a căror natură și profil pot fi

Scanned with OKEN Scanner

calculate teoretic. Problema este şi mai mult complicată prin aceea că unul şi acelaşi oxid ar putea să conţină simultan unii electroni *d* localizaţi şi alţii delocalizaţi în ansamblul reţelei. Natura legăturilor electronilor *d*, cu atomul sau reţeaua respectivă, variază cu temperatura influenţînd proprietăţile, în unele cazuri, în mod accentuat.

Practic este potrivit a se urmări cîte o singură proprietate fizică de-a lungul unei serii de compuşi omologi din sistemul periodic. Interpretarea rezultatelor obţinute va depinde, pe de o parte, de puritate, compoziţia chimică şi cristalinitatea produşilor utilizaţi (compuşi stoechiometrici sau soluţii solide, monocristale etc.), de exactitatea măsurătorilor, iar pe de altă parte, de conceptele fizice alese şi de limitele valabilităţii lor.

Pentru studiul electronilor colectivi delocalizaţi în reţea, Goodenough aplică unele metode din fizica corpului solid şi analizează proprietăţile electrice şi magnetice legate de structura de benzi. Introduce o mărime nouă, energia de transfer *b*, care măsoară empiric mărimea interacţiunii între atomii metalici vecini. De exemplu, apariţia unei magnetizări spontane este explicată cu ajutorul parametrului de transfer *b* şi cu numărul electronilor *n* de pe orbitalul degenerat. *n* reprezintă numărul total de stări ocupate de orbitalul atomic participant la o bandă dată. Ajunge astfel la construirea unei diagrame de faze fenomenologice ale cărei variabile sînt parametrul *b*, temperatura *T* şi numărul electronilor *n*.

Nivelele de energie ale electronilor localizaţi depind de simetria cîmpului cristalin, de caracterul mai mult sau mai puţin covalent şi de interacţiunile interatomice spin-spin. De asemenea se analizează efectul Jahn-Teller în toate consecinţele sale cristalografice sau magnetice. Se prezintă apoi diagrame originale de corelaţie electronică pentru structurile cristaline cele mai des întîlnite : NaCl, $ReO_3$, perovskita, $\alpha$-$Al_2O_3$ şi $TiO_2$ rutil. Aceste diagrame de corelaţie sînt analizate în funcţie de sarcinile formale ale cationilor şi de locul lor în sistemul periodic.

În parte a doua a monografiei, se prezintă o analiză sistematică a evoluţiei proprietăţilor fizice de-a lungul seriilor omoloage ale monoxizilor şi sescvioxizilor metalelor din prima serie de tranziţie, apoi oxizi cu structură spinel, oxizi cu structură perovskitică şi dioxizi metalici cu structură rutil.

La structurile de tip $ReO_3$ perovskitic se discută rolul jucat prin competiţie între legăturile $\sigma$(A — O) şi $\pi$(B — O) sau unghiurile de legătură B—O—B şi A—O—B prin care se explică evoluţia mecanismelor de conducţie cînd natura cationilor A şi B evoluează în perioadele sau grupele sistemului periodic.

Această monografie, vizează şi multe aspecte teoretice, aplicate la seriile omoloage ale oxizilor simpli şi dubli ai elementelor metalice tranziţionale, reprezintă pentru chimişti linii directoare, privind corelaţia structură-proprietate fizică, necesare pentru explicarea problemei de bază, cea a legăturii chimice.

În privinţa naturii legăturii chimice se poate considera, ca o indicaţie aproximativă, referirea la sistemul periodic [5]. Dacă în tabela sistemului periodic se trasează o diagonală trecînd prin B, Si, As, Te, elementele din stînga acestei linii, cu electronegativitate mică (v. tabela 2) şi sarcini ionice mai mici se vor lega cu oxigenul prin legături ionice şi

Scanned with OKEN Scanner

vor forma agregate de ioni cu număr de coordinație determinat de raza lor (v. tabelele 1 și 5).

Elementele din dreapta diagonalei formează ioni complecși prin legături cu un caracter mult mai covalent.

Pe de altă parte, elementele tranziționale cu sarcină maximă, corespunzătoare grupei din sistemul periodic, formează oxizi cu legături mai accentuat covalente, spre deosebire de ionii aceloraşi elemente cu sarcină mai mică, care formează mai ales oxizi cu legături ionice şi cu atît mai importante cu cît diferența de electronegativitate dintre cea a oxigenului şi a metalului este mai mare (v. tabela 3).

Atomii elementelor de pe diagonală sau situați mai aproape de aceasta, formează oxizi de ambele tipuri sau mai apropiați de cei cu legături covalente.

Pentru explicarea modificării structurii într-o serie de compuşi cu acelaşi tip de formulă empirică se apelează la mărimea razelor, la puterea de polarizare şi de polarizabilitate a ionilor respectivi.

Modificările în structură se manifestă prin abateri de la simetria rețelei cristaline de bază. Aceste abateri sînt legate de configurația electronică a ionilor metalici şi pot fi considerate ca o consecință a unei deformări de tip Jahn-Teller.

J.D.Dunitz şi L. E. Orgel arată că acest fel de distorsiuni, de exemplu de la simetria cubică în seria spinelilor, se pot interpreta prin teoria cîmpului cristalin [167].

În literatura de specialitate se prezintă multe alte aspecte teoretice care caută să explice unele sau altele din proprietățile oxizilor şi sistemelor de oxizi, asupra cărora însă nu stăruim aici.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

# UTILIZĂRILE PRACTICE ALE OXIZILOR SIMPLI ŞI DUBLI

Oxizii simpli, oxizii dubli şi soluţiile solide de oxizi metalici îşi găsesc o vastă aplicabilitate în cele mai diferite domenii practice, unele cunoscute încă din antichitate, altele, utilizări noi diversificate prin multiplele realizări tehnice moderne, ceea ce explică marele interes pe care îl prezintă studiul obţinerii şi al proprietăţilor lor.

Unele din utilizările oxizilor metalici au fost menţionate sau descrise în parte în legătură cu metodele de preparare (cap. 3) sau cu proprietăţile lor (cap. 5).

În cele ce urmează vom schiţa o serie de domenii de utilizare ale oxizilor metalici, plecînd de la cele mai vechi cunoscute şi pînă la cele mai moderne, fără a intra în amănunte şi fără a epuiza ceea ce se cunoaşte astăzi în materie.

## VI.1. MASE CERAMICE

Masele ceramice cuprind produsele obţinute prin prelucrarea argilelor, caolinurilor, magnezitei, serpentinei şi altor materiale naturale, mai ales oxizi sau silicaţi, care sînt fasonate sau turnate, calcinate pînă la sinterizare, vitrifiere sau chiar topire.

Aici sînt incluse materialele de construcţie, materiale refractare şi suprarefractare, faianţă, porţelan etc., din care se fac obiecte de toate formele, decorate sau nu, destinate să fie utilizate în construcţie şi ornamentaţie, de uz menajer sau industrial.

Printre materialele obişnuite de construcţie citäm doar varul, mortarul, cimenturile etc.

VI.1.1. *Materiale refractare.* Materialele refractare sînt produse ceramice care nu se degradează la temperaturi ridicate, rezistă la acţiunea diferiţilor reactivi (gaze, zguri, metale topite ş.a.) şi au şi proprietăţi mecanice satisfăcătoare.

Materialele ceramice, cum sînt şi materialele refractare, se încadrează în sistemul oxidic $Al_2O_3-SiO_2$, cu conţinut ridicat de $Al_2O_3$, respectiv de $SiO_2$.

Prin adăugare de amestecuri de diferiţi alţi oxizi metalici în sistemul oxidic dat, se îmbunătăţesc unele proprietăţi (rezistenţa chimică, mecanică, termică etc.) ale maselor ceramice şi refractare. De exemplu, adaosul de:

— BeO, $ZrO_2$, $P_2O_5$ măresc stabilitatea ceramicei faţă de acizi;

— MgO, $Cr_2O_3$, oxizi alcalini, măresc stabilitatea faţă de baze;

— $Al_2O_3$, BeO, $ZrO_2$ măresc şi stabilitatea termică a produselor ceramice.

În multe sisteme de oxizi se obțin variate tipuri de materiale refractare. Astfel avem:

a. Sisteme refractare *binare*:

$Al_2O_3$ — (MO, $M_2O_3$, $MO_2$)

MgO — ($M_2O_3$, $MO_2$)

unde M = Ca, Mg, Co, Ni...

BeO — (MO, $M_2O_3$, $MO_2$)

$ZrO_2$ — (MO, $M_2O_3$)

b. Sisteme refractare *ternare*:

MgO — $Al_2O_3$ — $Cr_2O_3$

$ZrO_2$ — $Al_2O_3$ — BeO

$ZrO_2$ — BeO — (MO, $MO_2$) M = Ca, Ce...

$ZrO_2$ — $ThO_2$ — MO M = Ca, Mg...

$ThO_2$ — $Al_2O_3$ — BeO

c. Sisteme refractare *polinare*:

($CeO \cdot ZrO_2$) — (MO, $M_2O_3$, $MO_2$)

($ZrO_2 \cdot ThO_2$) — $Al_2O_3$ — BeO etc.

Dintre materialele refractare utilizate în mod curent și în cantități mari în siderurgie, metalurgie și alte industrii sînt sistemele polinare de oxizi, din care menționăm următoarele:

*Refractare silica* ($CaO—SiO_2$, $Al_2O_3—SiO_2$, $Cr_2O_3—SiO_2$), cu refractaritate ~ 1850°, se folosesc pentru căptușirea cuptoarelor de cocserii, oțelării, pentru topirea sticlei, pentru zidirea grătarelor în focare, la regeneratoarele cuptoarelor Martin și alte cuptoare industriale.

*Refractare dolomitice* ($CaO \cdot MgO$) cu refractaritate de 1400—1700°, depinzînd de conținutul în $SiO_2$ și oxizi ai metalelor trivalente ($Fe_2O_3$, $Al_2O_3$...), folosite pentru vetrele cuptoarelor Martin.

*Refractare magnezitice* cu 83 — 94% MgO + (CaO, $SiO_2$, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$ ș.a. în anumite limite procentuale mici); refractaritatea este mai mare de 2000°. Cărămizile magnezitice sînt rezistente la coroziune, se topesc la 2400 — 2500°. Se folosesc la căptușirea cuptoarelor siderurgice, de exemplu la construirea bolților cuptoarelor Martin etc.

*Refractare cromo-magnezitice* formate din MgO + $Cr_2O_3$ + (CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$...), cu refractaritate cuprinsă între 1850 și 1960°.

*Refractare spinelice* (MgO, $Al_2O_3$...) cu refractaritate în jur de 2000°.

*Refractare zirconiene*, avînd refractaritate peste 2000°, sînt rezistente la zguri feruginoase acide și la topituri de cloruri metalice.

Refractare cu compoziție de 90% $ZrO_2$ și 10% MgO au o stabilitate termică ridicată, rezistînd la multe șocuri termice.

Scanned with OKEN Scanner

Mase refractare de $ZrO_2$ cubic (stabilizat cu MgO sau CaO, $Cr_2O_3$...) sînt utilizate la construirea creuzetelor pentru topirea metalelor, la căptuşirea camerelor de combustie ale reactoarelor, la prepararea smalţurilor de protecţie la temperaturi înalte pentru pistoanele motoarelor Diesel etc.

Pentru utilizarea oxizilor suprarefractari (ca şi borurile, nitrurile sau carburile metalice corespunzătoare), la obţinerea unor acoperiri suprarefractare protectoare pentru suprafeţele solicitate la uzură la temperaturi înalte, se procedează astfel :

Materialul suprarefractar sub formă de pulbere se introduce în jet de plasmă, proiectîndu-se picăturile substanţelor topite într-un strat fin şi aderent pe suprafaţa masei metalice sau ceramice de protejat.

Din mase ceramice în care s-au introdus oxizi suprarefractari, BeO (2570°), CaO (2585°), $ZrO_2$ (2687°), $HfO_2$ (2780°) sau $ThO_2$ (3050°) se construiesc gurile de vînt ale conductelor prin care se suflă oxigen sau aer îmbogăţit în oxigen, la temperaturi mai înalte decît 2100°, în convertizoare sau în cuptoare electrice de preparare a oţelurilor speciale.

La masele ceramice refractare se cer, pe lîngă temperatură de topire înaltă, şi alte proprietăţi privind contracţia liniară (%), greutatea volumetrică ($g/cm^3$), porozitatea (%), stabilitatea la şocuri termice, temperatura de înmuiere (de deformare) sub sarcină ($kg/cm^2$).

VI.1.2. *Faianţe şi porţelanuri.* În industria ceramică, sub numele de *faianţă comună* sînt cuprinse acele materiale care au fost fabricate dintr-o pastă grosieră colorată, feruginoasă şi calcaroasă, acoperite cu un smalţ opac, de obicei alb. *Faianţa fină* este fabricată dintr-o pastă plastică, formată dintr-un amestec de caolin, feldspat şi nisip cuarţos, ce devine albă prin coacere şi se acoperă cu un smalţ transparent.

Din faianţe se execută plăci sau cărămizi *pentru placaje*, obiecte decorative, veselă de menaj, olărie, obiecte sanitare etc.

Compoziţia pastei pentru faianţe face parte din sistemul oxidic polinar,

$$SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$$

cuprinzînd în diferite proporţii $Fe_2O_3$, oxizi alcalini şi alţi oxizi. Ca materii prime se folosesc argilele, caolinul, piatra de var (cretă, marmoră), feldspat din care se fac amestecuri în diferite proporţii.

*Porţelanurile*, formate dintr-o pastă albă (caolin), sînt mai mult sau mai puţin translucide. Prin această transluciditate şi impermeabilitate, porţelanurile se deosebesc de faianţe, constituind cele mai frumoase produse ceramice din cîte se cunosc. Din punct de vedere chimic fac parte din acelaşi sistem oxidic polinar:

$$SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - M_2O \quad (M = Na,\ K)$$

Există diferite varietăţi de porţelanuri, deosebindu-se prin compoziţia procentuală chimică, prin natura glazurii (smalţului), unele proprietăţi fizico-mecanice şi originea fabricaţiei. Ca materii prime naturale folosindu-se caolinul (componentul plastic), silicea (component degresant), feldspatul

fondant, cu adăugare de carbonat de calciu și alți componenți în mai mică măsură.

Se cunosc *porțelanuri alcaline*: $M_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (M = Na, K); porțelanuri *alcalino-pămîntoase*: $MO-Al_2O_3-SiO_2$ (M = Mg, Ca, Ba); *porțelanuri de titan*, sisteme de titanați:

$$Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$$

$$CaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 \text{ etc.}$$

Se disting porțelanuri moi, arse la 1200 — 1350°, nevitrifiate, din care se fabrică veselă pentru menaj, tehnico-sanitare, plăci pentru fațade ș.a.

Porțelan dur, cu spărtură lucioasă, vitrifiat, ars la 1350 — 1450°, din care se fabrică obiecte decorative, mozaic, obiecte de fațadă, dar mai ales porțelan tehnic (veselă chimică, produse antiacide, tuburi pirometrice, izolatori pentru curenți de înaltă frecvență, bujii pentru motoare cu explozie internă, scule pentru așchiere — plăcuțe, cuțite etc., etc.) [122, 165].

VI.1.3. *Lianți minerali.* Sub numele de lianți minerali sînt cuprinse materialele care au proprietatea de a trece din stare lichidă sau din forma de pastă în stare solidă și sînt folosite la legarea sau cimentarea altor materiale oxidice sau nu.

Astfel oxidul de calciu (var nestins) și diferite tipuri de ciment sînt utilizate pentru formarea mortarelor. Mortarul este un material constituit dintr-un amestec de var, nisip, apă, ciment sau ipsos, folosit pe scară largă ca liant în construcțiile de zidărie.

De asemenea, cimentul de magnezie, un amestec de oxid de magneziu introdus într-o soluție apoasă concentrată de clorură de magneziu, este un liant folosit la fabricarea xilolitului, a pietrelor de moară, a pietrelor de polizor etc. De exemplu, pietrele de polizor sînt formate din legarea materialului de bază abraziv dur (corindon $Al_2O_3$, nisip cuarțos $SiO_2$, carbură de siliciu SiC) cu ciment de magnezie, fasonate în diferite forme (disc, trunchi de con) și calcinate.

VI.1.4. *Sticla.* Materialele din sticlă sînt cunoscute de om cu mii de ani în urmă. Este un produs solid, amorf, obținut prin subrăcirea topiturilor a cîtorva substanțe minerale, susceptibile de a se prelucra în stare topită, prin suflare sau turnare, obținîndu-se produse cu cele mai diverse forme.

La fabricarea sticlei se consideră important raportul dintre trei grupe de oxizi: oxizi alcalini, oxizi alcalino-pămîntoși și oxizi acizi.

Formula chimică empirică a sticlelor se poate reprezenta astfel:

$$xM^{I}_2O \cdot yM^{II}O \cdot zM^{IV}O_2$$

Proprietățile sticlelor importante din punctul de vedere al fabricației, în primul rînd sînt: fuzibilitatea, viscozitatea și devitrifierea, pe lîngă proprietățile de stabilitate termică, omogenitate și transparență, dispersia și absorbția luminii etc.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seamă de proprietăţile tehnice principale, cele trei grupe de oxizi au roluri diferite la obţinerea masei topite a sticlei. Astfel :

Oxizii alcalini, introduşi sub formă de carbonaţi de sodiu, potasiu sau de litiu, sînt componenţii *fondanţi*.

Oxizii alcalino-pămîntoşi şi alţi oxizi metalici — CaO, ($CaCO_3$), BaO ($BaCO_3$), PbO, $Pb_3O_4$, FeO, MnO etc. — conferă sticlei diferite proprietăţi. De exemplu, BaO dă sticlei posibilitatea unui palier mai mare de lucru, util la sticlele optice şi la sticlele semicristal. Oxizii de plumb dau o sticlă cu proprietăţi mai accentuate decît BaO, cum sînt sticlele optice cu indicele de refracţie cel mai mare şi sticle cristal.

Grupa oxizilor acizi — $SiO_2$, $B_2O_3$, $P_2O_5$ — sînt componenţii *vitrifianţi*.

În formula chimică empirică, în grupa oxizilor $M^{IV}O_2$, pe lîngă $SiO_2$, sînt subînţeleşi în mod convenţional şi oxizii de alte valenţe : $B_2O_3$, $P_2O_5$, $Al_2O_3$ ş.a.

Sticlele silico-calco-sodice se încadrează în sistemul ternar $Na_2O—CaO—SiO_2$. Din acest sistem, produsul cu compoziţia 73,5% $SiO_2$, 5,2% CaO şi 21,3% $Na_2O$ reprezintă eutecticul cu punctul de topire cel mai jos (725°), constituind compoziţia cea mai avantajoasă, care se devitrifică cel mai greu.

În general temperatura de topire creşte odată cu creşterea conţinutului de $SiO_2$ şi CaO şi scade cu creşterea conţinutului de $Na_2O$. Prin adăugare de $Al_2O_3$ în locul $SiO_2$ sau de MgO în loc de CaO sau în loc de $Na_2O$, se poate varia fie devitrifierea, fie viscozitatea.

Sticlele cu un număr mai mare de componenţi au o stabilitate chimică mai bună. De exemplu, sticlele cu procent mare de $Na_2O$ sînt mai uşor hidrolizabile (în apă sau în hidroxizi alcalini) decît cele în care $Na_2O$ este substituit în parte cu CaO sau cu $Al_2O_3$. Pe măsură ce procentele de $Na_2O$ şi mai ales cele de CaO cresc, se măreşte şi densitatea sticlei. Sticlele de cuarţ ($SiO_2$) au densitatea cea mai mică.

Conductibilitatea electrică a sticlelor este influenţată de prezenţa diferiţilor oxizi în compoziţia lor, în ordinea crescîndă următoare : $CaO < B_2O_3 < BaO < Fe_2O_3 < PbO < MgO < ZnO < SiO_2 < Al_2O_3 < < K_2O < Na_2O$, existînd un paralelism între solubilitatea sticlei şi conductibilitatea sa electrică.

Tensiunea superficială variază liniar cu temperatura şi cu prezenţa diferiţilor oxizi în compoziţia sticlelor. De exemplu, oxizii $Li_2O$, $SiO_2$, CaO, BaO, NiO, CoO, $Fe_2O_3$, ZnO, $Al_2O_3$, MgO, $CeO_2$, $ZrO_2$, aranjaţi în ordinea crescătoare, măresc tensiunea superficială. Din contră, oxizii $B_2O_3$, $Na_2O$, $K_2O$, PbO, $TiO_2$ sau $V_2O_5$, micşorează tensiunea superficială.

În sticlele silico-plumbo-sodice

$$SiO_2—PbO—Na_2O$$

se realizează sistemele oxidice următoare :

$$Na_2O \cdot SiO_2—PbO \cdot SiO_2 \quad \text{sau} \quad Na_2O \cdot 2SiO_2—PbO \cdot SiO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe măsură ce crește procentul de PbO se mărește fuzibilitatea și scade viscozitatea, crește indicele de refracție, se mărește rezistența la hidroliză, dar se micșorează conductibilitatea electrică.

Se pot obține mase sticloase fără silice. Menționăm perlele de borax sau de sare de fosfor utilizate în analiza chimică calitativă. Acest fel de mase sticloase prezintă și diferite alte proprietăți. De exemplu, se obține o masă vitroceramică în sistemul:

$$Fe_2O_3-BaO-B_2O_3$$

cu proprietăți magnetice. Aceasta se poate realiza prin topirea la 1300—1450° a unui amestec format din $Fe_2O_3$, $BaCO_3$ și $H_3BO_3$, în creuzet de alumină ($Al_2O_3$), introdus direct în cuptor la temperatură înaltă, spre a evita pierderile de $B_2O_3$ și se menține la acea temperatură timp de o oră.

Pentru a se răci cît mai brusc, topitura se toarnă repede pe un bloc metalic rece și se laminează pînă la grosime de 2—5 mm.

Pe baza caracteristicilor magnetice se prevede utilizarea acestei mase vitroceramice în tehnica frecvențelor înalte [176].

Colorarea sticlelor se realizează prin adăugare de oxizi sau săruri ale metalelor tranziționale. Astfel, prin adăugare de CoO sau CuO, în mediu oxidant, se obțin sticle albastre sau albastre-verzui; cu FeO sau $Cr_2O_3$ rezultă sticle de culoare verde; un amestec de oxizi de fier și de mangan dau o culoare galben-brună; cu mici cantități de $MnO_2$ în mediu oxidant, sticla se colorează în violet, dar cu cantități mari de $MnO_2$ și urme de CoO, rezultă sticle roșii. Sticlele negre se pot obține prin adăugarea unui amestec potrivit din oxizii de Fe, Mn, Ni, Co, Cr și Cu.

Opacizanți pentru sticle sînt oxizii $SnO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$, $CaO-TiO_2$, $CaO-TiO_2-SiO_2$ și alții.

Sticlele de culoare verzuie, datorită FeO, se decolorează prin adăugare de $MnO_2$, în anumită proporție, care reacționează oxidant în atmosferă oxidantă.

Produsele de sticlă obișnuită (geamuri, oglinzi, butelii, sticlărie de menaj etc.) se obțin din masa sticloasă silico-calco-sodică.

Din sticla silico-calco-potasică se confecționează vesela de laborator și farmacie. Sticlele silico-plumbo-potasică, plus $B_2O_3$ sau $P_2O_5$ (BaO, ZnO...) constituie sticlele optice. Acestea trebuie să aibă o structură perfect omogenă și incoloră, fără defecte în masa sticlei, utilizate pentru fabricarea lentilelor și prismelor optice necesare confecționării ochelarilor, aparatură de laborator, aparate foto, lunete, telescoape, periscoape etc.

VI.1.5. *Culori minerale, culori ceramice, smalțuri.* Unele din aceste materiale se găsesc în stare naturală, altele sînt artificiale, de aceea le considerăm distinct.

VI.1.5.1. Culori minerale (pigmenți) [170]. Sînt substanțe minerale colorate, în special oxizi, din care unii se găsesc în natură numiți *ocruri* (pămînturi colorate) sau sînt fabricate.

Ocrurile sînt varietăți de argilă bogate în oxizi de fier (hematită sau limonită), de culoare galbenă, roșie sau brună.

Pigmenții fabricați sînt albi (BaO, ZnO, $TiO_2$, $ZrO_2$), galbeni ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, PbO, cromiți sau cromați de Sr, Ba, Zn, Pb), roșii ($Fe_2O_3$,

Scanned with OKEN Scanner

$Pb_3O_4$), bruni ($Fe_2O_3 + MnO_2$), albaştri ($SiO_2 + CoO$; $Al_2O_3 + CoO$), verzi ($Cr_2O_3$; $Al_2O_3 + ZnO$) şi mulţi alţii.

Pigmenţii minerali coloraţi sînt utilizaţi în vopsitorie, în pictură, colorarea sticlei, prepararea smalţurilor etc.

VI.1.5.2. Culori ceramice. Pentru a le obţine se pleacă de la silicaţii şi aluminaţii alcalini la care se adaugă diferiţi oxizi metalici, iar prin calcinare la o temperatură mai ridicată dau compuşi coloraţi pe produsele fabricate din argilă comună (olărie), faianţa, porţelanul şi altele.

Compuşii pentru produs culoare se aplică pe obiecte sub smalţ sau deasupra smalţului şi apoi se calcinează.

Printre culorile ceramice se consideră şi oxizii dubli spinelici sintetizaţi. La prepararea lor, pentru a scădea temperatura de calcinare, la amestecul de oxizi se adaugă şi acid boric. Citǎm următorii spineli utilizaţi ca pigmenţi: $Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $MnO \cdot Al_2O_3$, $FeO \cdot Al_2O_3$, $CuO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$, $MnO \cdot Cr_2O_3$, $FeO \cdot Cr_2O_3$, $ZnO \cdot Cr_2O_3$, $ZnO \cdot Fe_2O_3$, $MnO \cdot Co_2O_3$, $ZnO \cdot Co_2O_3$ etc., care au diferite culori sau nuanţe de culori.

Culoare neagră se obţine cu $Ir_2O_3$, neagră-verzuie sau neagră-brună cu amestec în diferite proporţii de $Fe_2O_3$ şi $Cr_2O_3$. Cu multe alte amestecuri de oxizi metalici se obţine o varietate largă de pigmenţi coloranţi.

Capacitatea de colorare depinde de natura ionului cromofor, de valenţa şi coordinaţia sa şi de solubilitatea în silicatul sau aluminatul de bază [168, 171].

VI.1.5.3. Smalţuri (glazură, email) [170]. Smalţurile reprezintă o varietate de sticlă, formată din topituri de silicaţi alcalini şi alcalino-pămîntoşi în care se adaugă oxizi de metale grele (PbO, $SnO_2$, $Bi_2O_3$ etc.), apoi $Al_2O_3$, $B_2O_3$, $P_2O_5$. Smalţurile pot fi transparente sau opace, incolore sau colorate după compoziţia lor.

Se realizează *smalţuri greu fuzibile*, bogate în $SiO_2$, sărace în oxizi alcalini şi alcalino-pămîntoşi, care se utilizează pentru acoperirea porţelanului şi a faianţei dure.

*Smalţurile uşor fuzibile* sînt sărace în $SiO_2$ dar bogate în oxizi alcalini, alcalino-pămîntoşi sau şi PbO.

Oxidul de calciu dă smalţului tărie şi luciu; PbO adăugat coboară punctul de topire şi dă un luciu caracteristic; $Bi_2O_3$ dă rezistenţă mai mare la topire.

Smalţurile se colorează ca şi sticla prin adăugare de oxizi sau săruri colorate, care la topire se dizolvă în smalţul de bază, formînd silicaţi, boraţi ş.a. coloraţi. Oxizii refractari ($TiO_2$, $ZrO_2$, $Al_2O_3$...) nu se dizolvă, dar se răspîndesc uniform în masa smalţului opacizîndu-l. De exemplu, $TiO_2$ dă opacitate smalţului dar şi o putere de reflexie înaltă.

Smalţul se poate colora foarte variat depinzînd de natura chimică a oxizilor, de modul de ardere, temperatura şi atmosfera oxidantă sau reducătoare din cuptor etc.

Pentru colorare, cantităţile de oxizi adăugaţi smalţului de bază sînt mici şi foarte variate, de la oxid la oxid. De exemplu, 1% $Cr_2O_3$, 3—14% $Fe_2O_3$, 3—8% CuO ş.a.

Emailurile, ca şi smalţurile, sînt straturi subţiri vitroase, albe sau colorate, aplicate şi topite pe suprafaţa ceramicei, dar mai ales pe metale pentru a le proteja contra coroziunii sau pentru decorare. Emailul alb,

Scanned with OKEN Scanner

de exemplu, se obţine prin topirea unui amestec format din $SnO_2$, PbO, $SiO_2$, $NaNO_3$ şi NaCl.

Pentru obţinerea emailurilor colorate se folosesc aceiaşi oxizi metalici ca şi pentru colorarea sticlei sau a smalţurilor obişnuite. Există diferite procedee tehnice (Cloisonné, Champlevé) pentru realizarea emailării metalelor, asupra cărora nu este cazul să stăruim aici.

## VI.2. PIETRE PREŢIOASE NATURALE ŞI SINTETICE

Pietrele preţioase [170] sînt substanţe minerale, cristalizate sau amorfe, apreciate pentru culoarea, strălucirea şi inalterabilitatea lor, căutate în special pentru a fi prelucrate ca obiecte de podoabă sau de ornamentaţie.

Acţiunea luminii asupra pietrelor preţioase tăiate şi cizelate, prin puterea proprie de reflexie, dau caracteristica esenţială a frumuseţii lor.

Culoarea unor pietre preţioase se datoreşte însăşi compoziţiei lor chimice, iar altele sînt colorate datorită impurităţilor fin dispersate în masa lor.

Unele pietre preţioase sau semipreţioase posedă o duritate remarcabilă, încadrîndu-se în scara Mohs între 5 şi 10 (duritatea diamantului). Astfel, rubinul, safirul, smaraldul oriental au duritatea egală cu a corindonului (9), topazul (8), berilul (7,5), cuarţul (7), turcoaze, opal (6) etc.

Din punct de vedere chimic aceste materiale naturale sînt foarte variate. De exemplu, diamantul este carbon curat, iar corindonul, incolor şi transparent, este $Al_2O_3$ curat. Varietăţile colorate ale corindonului se datoresc altor oxizi dispersaţi în masa sa. Aşa sînt : rubinul (roşu), safirul (albastru), topazul oriental (galben), smaraldul oriental (verde), ametistul oriental (violet) ş.a.

Smaraldul sau berilul natural, verde, este un silicat de aluminiu şi de beriliu ($Al_2O_3 \cdot BeO \cdot SiO_2 + 0{,}3\%\ Cr_2O_3$). Topazul este silico-fluorură de aluminiu ; zirconul, cel mai refringent după diamant, este un ortosilicat de zirconiu ($ZrSiO_4$).

Cuarţul ($SiO_2$), constituind componentul de bază, formează foarte multe varietăţi de pietre preţioase şi semipreţioase, cum sînt : cristalul de stîncă, incolor şi transparent, este utilizat mai ales în optică pentru prisme Nicol, cristale piezoelectrice ş.a. ; cuarţ fumuriu, culoare datorită dispersiilor de substanţe organice, cărbune sau bitumen ; ametist, violet etc.

Din calcedoniile naturale, care au la bază tot $SiO_2$, divers colorate (roşii, albastre, verzi, brune de diferite nuanţe) se fac camee ; din diferitele varietăţi de agat, datorită durităţii lor, se confecţionează mojare de laborator sau alte obiecte decorative. Opalul este $SiO_2$ mai mult sau mai puţin hidratat.

Turmalina este un borosilicat — fluorură de aluminiu, impurificat cu mici cantităţi de MgO, $Fe_2O_3$, $M_2O$ etc. ; ea prezintă diferite culori (roşu şi negru, albastru, verde, incolor ş.a.).

În general varietăţile colorate ale pietrelor preţioase sau semipreţioase se datoresc altor oxizi metalici sau altor minerale ca impurităţi fin dispersate în masa lor.

Scanned with OKEN Scanner

De foarte multă vreme omul a căutat să reproducă sintetic pietrele prețioase naturale. Încă din prima jumătate a secolului trecut s-a obținut corindon în laborator prin încălzirea în flacără oxhidrică a alaunului de potasiu cu clorat de potasiu ($KAl(SO_4).12H_2O + KClO_3$). Spre sfîrșitul secolului trecut s-a realizat sinteza rubinului ($Al_2O_3 + xCr_2O_3$) și mai tîrziu a safirului ($Al_2O_3 + xFe_2O_3 + yTiO_2$), iar azi ambele se realizează industrial, după procedeul Verneuil (v. p. 88). În procedeul Verneuil, pulberea de alumină amestecată cu $Cr_2O_3$ în proporție de 0,075% atomi de crom este antrenată spre flacără de curentul de oxigen, comburant pentru hidrogen, metan sau acetilenă (fig. 62). Rubinul, în afară de prelucrarea lui ca obiecte de podoabă, a găsit o utilizare importantă în ceasornicărie și alte mașini fine.

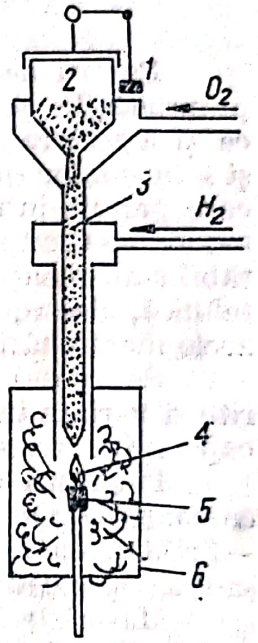



Fig. 62. — Schema procedeului Verneuil pentru fabricarea rubinului sintetic: *1* — ciocan; *2* — rezervor de $Al_2O_3 + Cr_2O_3$; *3* — amestecarea aluminei cu oxigenul; *4* — $Al_2O_3$ topit; *5* — rubin; *6* — cuptor.

De deosebită importanță este faptul că *efectul laser* a fost observat prima dată la un cristal de rubin. Creșterea monocristalelor de alumină dopată cu alți oxizi sau nedopată, necesare azi pentru construirea dispozitivelor laser, se poate realiza prin mai multe procedee. De exemplu cristalizarea produsului urmărit se poate realiza în fază de vapori [105] într-o incintă în care se află un germene monocristalin corespunzător. Se pot obține astfel rubine în atmosferă de hidrogen și bioxid de carbon, pe baza reacției următoare:

$$(2 - x)\,AlCl_3(g) + xCrCl_3(g) + 3H_2 + 3CO_2 =$$

$$= Cr_xAl_{2-x}O_3(s) + 3CO + 6HCl(g)$$

Se poate pleca și de la alaun de amoniu $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și alaun de crom și amoniu $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, amestecați în soluție apoasă, care se evaporă și se volatilizează la temperatura înaltă necesară.

Tot prin procedeul Verneuil, sau altul asemănător, se poate sintetiza safirul, dopînd $Al_2O_3$ cu $Fe_2O_3$ și $TiO_2$. Dacă la $Al_2O_3$ se adaugă puțin $V_2O_5$ se obține o piatră verde; prin adăugare de NiO la alumină se formează topaz galben.

Încă din antichitate, pietrele prețioase au fost imitate prin prelucrarea unor materiale comune. Există însă mijloace fizice și chimice prin care se pot recunoaște pietrele sintetizate sau imitațiile de pietrele prețioase naturale.

Pentru imitații se pleacă de la o sticlă specială, numită *stras*, pe bază de oxid de plumb, foarte refringentă, cu densitate mare și colorată cu alți oxizi metalici. Compoziția strasului este variabilă, în general însă are compoziția următoare: 38,3% $SiO_2$, 53% PbO, 7,8% $K_2CO_3$ și 1% $Al_2O_3$, $B_2O_3$ și diverse.

Dacă la stras se adaugă CoO se obține o culoare albastră safir; rubinul artificial rezultă prin adăugare de aur coloidal (purpura lui Casius); smarald artificial se obține cu un adaos dintr-un amestec potrivit de CcO

(dă culoare albastră) și $Sb_2O_5$ (dă culoare galbenă), împreună dau culoare verde.

## VI.3. UTILIZAREA OXIZILOR METALICI ÎN ELECTROTEHNICĂ ȘI ELECTRONICĂ

Pentru necesitățile tehnice azi se iau în considerare tot mai mult proprietățile electrice și magnetice ale oxizilor metalelor tranziționale, ca și a acelora din grupele principale. Oxizii simpli (unari), oxizii dubli și soluțiile lor solide prezintă proprietăți și comportări foarte importante, care permit întrebuințarea lor în cele mai variate domenii ale tehnicii moderne. Cînd s-a vorbit de proprietățile oxizilor (cap. 5), în mod inevitabil s-au menționat unele din utilizările lor, mai ales în optică, electrotehnică, electronică și în procesele chimice catalizate. Aici vom completa acele menționări cu alte date corespunzătoare diferitelor domenii tehnice.

Se folosesc multe materiale ceramice (electroceramice) pentru diferite și variate instalații electrotehnice : izolatori, dielectrici, condensatori, capacități, rezistențe, semiconductori etc.

Izolatorii de înaltă frecvență se pot fabrica din sisteme de oxizi ce conțin $ZrO_2$, cum sînt $MO \cdot ZrO_2$ (unde M = Mg, Ca, Ba...); $Al_2O_3$—$ZrSiO_4$, $CaO \cdot TiO_2$—$Al_2O_3$ și alte sisteme de oxizi sau chiar din MgO sau $ZrO_2$ singuri, constituind izolatori cu constantă dielectrică mare.

Materiale ceramice obținute în sistemele oxidice SrO—$TiO_2$, SrO(BaO)—$ZrO_2$, CoO—$TiO_2$, $M^I_2O \cdot Nb_2O_5$, $M^I_2O \cdot Ta_2O_5$, $ZrO_2$ „stabilizat" și alte sisteme de oxizi, formează dielectrici cu constantă dielectrică mare, utilizați pentru construirea condensatoarelor de diferite tipuri. De exemplu, din $BaO \cdot TiO_2$ se construiesc condensatoare de înaltă frecvență, amplificatoare dielectrice cu proprietăți piezoelectrice, capacitori cu coeficient de capacitate mare la temperaturi scăzute, mai ales capacitori miniaturizați.

În sistemul $Bi_2O_3$—$TiO_2$, oxidul dublu $Bi_4Ti_3O_{12}$ are proprietăți de condensator, izolator și termistor și poate fi utilizat la confecționarea elementelor de memorie în calculatoare electronice.

Diferiți oxizi dubli din sistemul CoO—$TiO_2$ pot fi utilizați pentru rezistențe (rezistori) și pentru termistori, avînd coeficient de temperatură negativ sau pozitiv, permițînd măsurarea temperaturilor în intervalul 100—600°. Din $ZrO_2$ se fac rezistențe electrice pentru temperaturi înalte. $Cu_2O$ este mult folosit în tehnica redresării curentului.

În general oxizii unari și dubli ai metalelor tranziționale sînt semiconductori, de tip *n* sau *p*. Conductibilitatea lor electrică se datorește tranzițiilor electronice între nivelele $(n-1)\,d$ și $ns$. Se presupune că pe nivelele $(n-1)\,d$ numărul electronilor este diferit, iar nivelele $ns$ sînt libere. În funcție de starea magnetică a zonelor $(n-1)\,d$, diferiții oxizi pot avea conductibilitate electronică sau prin găuri.

Oxizii semiconductori sînt folosiți ca materiale de bază pentru confecționarea tranzistorilor, care au proprietăți și utilizări asemănătoare cu ale tuburilor electronice cu mai mulți electrozi, fiind incluși în construcția aparatelor de radio portative etc.

Scanned with OKEN Scanner

O serie de oxizi simpli sau dubli își schimbă accentuat conductibilitatea lor electrică, atunci cînd variază temperatura, de aceea sînt folosiți pentru termistori, stabilizatori de tensiune, pentru unele relee tehnice și alte dispozitive.

Menționăm și *pozistorul*, care este un semiconductor cu coeficient de temperatură al rezistenței pozitiv. De exemplu, $BaTiO_3$ dopat cu anumite impurități, cum ar fi introducere de ioni $La^{3+}$, $Ce^{4+}$ etc. se transformă în pozistor. Pozistorii au aplicații importante în tehnica termistorilor.

Dispozitivele montate cu semiconductori au multe și variate utilizări, deoarece dau un randament mare la un gabarit mic.

Cu semiconductori se obțin și fotoelemente. De exemplu, un amestec de $TiO_2$ și $Ag_2O$ presat și compactizat prin sinterizare, prezintă semiconductibilitate și fotoconductivitate. Fotoelementele sînt utilizate pentru construirea fotodiodelor, fotorezistențelor și bateriilor solare etc.

Bateriile solare sînt larg folosite ca surse de alimentare pentru aparate miniaturizate, montate în instalațiile de pe sateliți artificiali și nave cosmice etc.

Pentru scopuri electronice se prepară și sticle cu compoziții chimice variabile, la care tendința de cristalizare este foarte redusă.

Feritele [9], înaintea altor oxizi dubli, au avut și continuă să aibă multiple și diferite utilizări practice în radio, televiziune, telecomunicații și automatizări, la mașinile de calcul și în alte domenii tehnice.

De exemplu, pentru radio și televiziune, azi se utilizează diferite feluri de antene magnetice, din ferite de Mn—Zn sau Ni—Zn, cu diferiți parametri funcționali (forme, dimensiuni, rezistențe, randamente...), precum și bobine de diverse tipuri ș.a.

Bobine de inducție cu miez de ferită, circuite imprimate, filtre și alte dispozitive pentru automatizări și telecomunicații, cum sînt circuitele centralelor telefonice automate, transformatoare de impuls cu ferite și alte dispozitive electronice.

În mașinile de calcul se folosesc matrice de memorie cu miezuri de ferite, registre magnetice cu ferite, distribuitoare și numărătoare magnetice, decodificatoare, circuite logice magnetice de ferite etc., etc.

Pentru înregistrările magnetice se aplică multe dispozitive cu ferite, filtre antiparazitare de absorbție, bobine de șoc de înaltă frecvență și multe, multe altele.

Magneți permanenți din ferite ceramice, magneți de corecție, sisteme magnetice de difuzoare, pick-up-uri, traductoare cu ferite magnetice moi, traductoare ultrasonore, filtre electrice etc., etc.

Este foarte dificil chiar numai de a menționa utilizarea feritelor la construcția diferitelor aparate sau părți de aparate, care au dus la o micșorare considerabilă a volumului și a greutății pieselor respective, aducînd importante îmbunătățiri caracteristicilor electrice și coborîrea prețului de cost.

Numai din această sumară înșiruire a utilizărilor respective ale feritelor, ne putem da seama cît de vaste sînt posibilitățile de cercetare și perspectivele de aplicare ale oxizilor dubli, tripli sau polinari. De aici se vede importanța studiului oxizilor dubli și complecși utilizați în diferite domenii tehnice practice.

Scanned with OKEN Scanner

## VI.4. PILE DE COMBUSTIE CU ELECTROLIT CERAMIC

Pilele de combustie sau pile cu combustibil sînt generatori electrici în care energia electrică se dezvoltă pe seama oxidării lente a unui combustibil gazos, adică energia chimică degajată din reacţia de oxidare a combustibilului se transformă direct în energie electrică.

Se cunosc diferite tipuri de combustibil — cu electroliţi acizi sau alcalini, cu electrolit topit (amestec eutectic de carbonaţi alcalini) şi alţii — dar ne vom ocupa aici numai de pile de combustie cu electroliţi ceramici, electrozi cît mai stabili la temperaturi înalte ($\sim 1200°$).

Pilele de combustie moderne, care lucrează la temperaturi mai înalte de 1000° şi care pot realiza o conversie a energiei, furnizată de diferiţi combustibili, direct în energie electrică, utilizează un electrolit solid, în mod obişnuit oxid de zirconiu stabilizat.

Electroliţii solizi de acest fel se obţin în sisteme oxidice de tipul :

| | |
|---|---|
| $M^{IV}O_2-M^{II}O$ | $M^{II}$ = Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni |
| $M^{IV}O_2-M^{III}_2O_3$ | $M^{III}$ = Cr, Mn, Fe, Sc, Y, $Ln^{3+}$ |
| $M^{IV}O_2-TiO_2$ | $M^{IV}$ = Zr, Hf, Ce, Th |

Conductibilitatea compuşilor din aceste sisteme, soluţii solide în care predomină $ZrO_2$, aparţine clasei semiconductorilor la temperaturi ridicate, necesitînd o energie de activare relativ mică.

În catodul poros al pilei de combustie are loc reducerea oxigenului gazos din aer (amestec comburant). Ionii de $O^{2-}$ rezultaţi sînt transportaţi prin electrolitul ceramic spre anod, unde are loc arderea lentă a combustibilului (fig. 63) [172, 173].

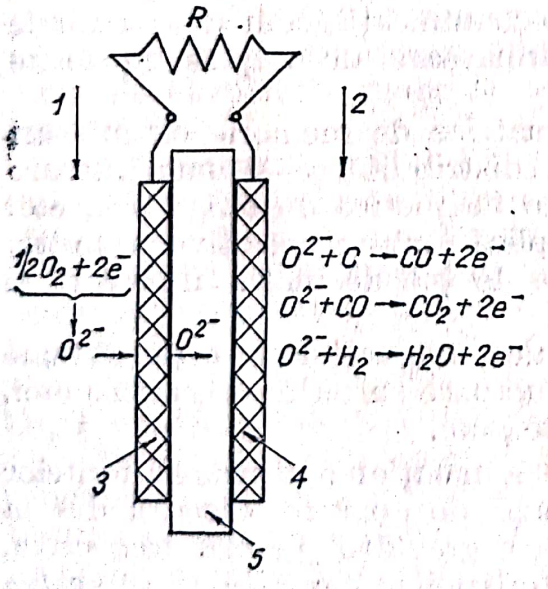



Fig. 63. Schema unei pile de combustie cu electrolit ceramic :
*1* — intrarea combustibilului ; *2* — ieşirea produşilor de ardere ; *3* şi *4* — electrolit ceramic.

Pilele de combustie pentru temperaturi înalte cu electrolit solid din clasa $ZrO_2$ stabilizat, de forma :

Pt | combustibil | $ZrO_2-CaO$ | oxigen sau aer | Pt

pot consuma diferiţi combustibili gazoşi, puţin costisitori, cum ar fi amestecuri de $H_2 + CO_2 + H_2O$ (rezultaţi din reformarea catalitică a hidrocarburilor) sau amestecuri de $CO + CO_2$ (rezultaţi la gazeificarea cărbunilor), gaze naturale etc. În unele cazuri se pot utiliza în locul electrozilor de Pt şi alte materiale mai ieftine, cum sînt : cărbunele, oxizi de Ni, Ce ş.a. amestecaţi cu $ZrO_2$, $TiO_2$ etc., folosiţi ca masă anodică.

Pentru catod s-au experimentat materiale care să reziste la oxidare, de ex. $SnO_2 + Sb$, $In_2O_3 + Sb(Sn)$, $ZnO + Al$, $ZnO + ZrO_2$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

În pilele de combustie, randamentul de transformare a energiei este mult mai mare decît randamentul surselor clasice de energie electrică, deoarece se elimină faza de trecere prin forma de energie inferioară, cum este energia calorică.

În pila de combustie energia nu rezultă prin distrugerea substanţei, ci are loc numai transformarea unei energii în alta, cum este transformarea energiei chimice direct în energie electrică.

Electroliţii ceramici se pot obţine prin piroliza coprecipitatelor de hidroxizi sau de oxalaţi sau a amestecurilor de săruri obţinute prin evaporarea la sec a soluţiilor de azotaţii respectivi.

În tehnologia maselor zirconoceramice se foloseşte adesea arderea dublă. Produsul ars prima dată la 1300—1750°, se răceşte, se macină, se fasonează prin presare şi se arde a doua oară la 1750—1800°.

Noi [66, 77] am obţinut $ZrO_2$ stabilizat, forma cubică, prin amestec cu oxid de crom (11% $Cr_2O_3$) coprecipitat şi supus pirolizei la o temperatură mai joasă.

În timp ce $ZrO_2$ pur are o conductivitate electronică, conductivitatea $ZrO_2$ stabilizat este de natură ionică. Soluţiile solide în sistemele $ZrO_2$—MgO sau $ZrO_2$—SrO sînt conductori ionici, dar ele sînt instabile la temperaturi relativ joase.

S-au studiat şi o serie de sisteme ternare pe bază de $ZrO_2$—CaO cu oxizi de Mg, Sr, Fe, Co, Ni, Y, La, Ti şi Ta, cu proprietăţi asemănătoare dar variabile în funcţie de natura celui de-al treilea oxid.

Cartea lui L. Oniciu [173], intitulată „Pile de combustie", este o monografie care prezintă principalele aspecte legate de teoria, clasificarea şi utilizarea pilelor cu combustibil.

Diferitele tipuri de pile cu combustibil, după natura electroliţilor, pot funcţiona la diferite intervale de temperatură ($< 150°$, 150—250°, $> 500°$, 800—1200°).

Pilele de combustie reprezintă o revoluţie tehnică prin randamentele de conversie, a energiei chimice direct în energie electrică, deosebit de ridicate, prezentînd şi alte avantaje, cum sînt: absenţa produşilor de ardere, deci reducerea poluării mediului şi nu produc zgomot.

Acest fel de pile de combustie pot fi utilizate pentru propulsarea electrică a vehiculelor terestre, la funcţionarea unor posturi de radioemisie şi recepţie, a unor staţii de radar mobile, în tehnica militară, la bordul navelor cosmice şi se pot extinde în toate sectoarele industriale unde este necesară energia electrică.

## VI.5. UTILIZAREA OXIZILOR METALICI ÎN REACŢII CATALITICE

În subcapitolul (5.6) privind proprietăţile catalitice ale compuşilor oxidici, s-au menţionat o serie de utilizări ale lor.

În general oxizii simpli şi dubli se folosesc la catalizarea a foarte multe şi variate categorii de reacţii chimice, cum sînt reacţiile de hidrogenare, dehidrogenare, de alchilare şi dezalchilare, de cracare şi reformare, de izomerizare, condensare şi polimerizare etc.

Diferiţii oxizi pot cataliza diferite reacţii sau, în mod selectiv, numai un singur fel de reacţii, depinzînd şi de natura reactanţilor.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietățile catalitice, legate de cele adsorbtive, se schimbă odată cu modificarea compoziției chimice a oxizilor, a suprafeței lor specifice, în paralel cu modificarea proprietăților semiconductoare respective. De exemplu, oxizii semiconductori de tip *p* au o activitate catalitică mai mare decît cei de tip *n*, dar ultimii sînt mai selectivi.

Mecanismul reacțiilor de cataliză în mediu heterogen nu este încă pe deplin lămurit, necesitînd noi și noi cercetări. Fiecare oxid simplu sau dublu trebuie experimentat separat pentru a i se putea stabili domeniul de utilizare.

## VI.6. UTILIZAREA OXIZILOR SIMPLI ȘI DUBLI CA LUMINOFORI

Un corp solid, cristalin sau amorf, poate absorbi din mediul înconjurător o cantitate de energie, sub forme relativ variate, pe care apoi să o redea ca o radiație electromagnetică din domeniul vizibil sau din cele apropiate, ultraviolet sau infraroșu.

În cele mai simple cazuri procesul acesta constă din două părți strîns legate: absorbția de energie urmată de emisia radiației corespunzătoare.

Mecanismul, în acest caz simplu, constă în smulgerea de către o cuantă de energie a unui electron de pe un strat inferior și ridicarea sa pe un nivel superior urmată de revenirea acestui electron pe unul din nivelele inferioare cu emisia unei cuante de energie. În cazul în care revenirea electronului se face pînă la nivelul de unde a fost smuls, radiația emisă va avea aceeași energie și lungime de undă ca și radiația excitatoare. Sînt cazuri în care electronul nu revine pe nivelul de plecare și se oprește pe un nivel superior acestuia. Ca o consecință avem faptul că radiația emisă va avea o energie mai scăzută decît cea absorbită și frecvența sa se va deplasa în sensul lungimilor de undă mai mari, de exemplu de la ultraviolet spre vizibil (regula lui Stokes). Importanța tehnică a fenomenului constă în faptul că permite transformarea unei radiații invizibile (UV, X etc.) în lumină vizibilă, în anumite cazuri cu randamente excelente.

Fenomenul se numește „luminescență", iar substanțele care îl prezintă sînt substanțe luminescente sau luminofore. După durata emisiei, fenomenul de luminescență se mai numește „fosforescență" cînd durata de emisie este mai mare, sau „fluorescență" cînd durata emisiei este scurtă, practic egală cu cea de excitare.

Luminoforii anorganici sînt de departe cei mai folosiți în practică.

În general luminoforii sînt constituiți din două părți: o „substanță gazdă" sau „matrice" și o substanță activă sau „activatorul" de fapt partea care suferă fenomenul de luminescență. În raport cu matricea proporția de activator este foarte mică. Se poate vorbi aproape de urme pentru că, în general, concentrația activatorilor este de $10^{-6}$—$10^{-2}$ atomi-gram la 1 mol-gram de substanță gazdă.

Oxizii simpli și dubli sînt destul de mult întrebuințați ca substanțe gazdă [174].

Scanned with OKEN Scanner

Oxizii simpli cum sînt: $Al_2O_3$, CaO, $SiO_2$, $ThO_2$, $ZrO_2$ activaţi cu 1% mol Ti dau la excitare cu raze catodice luminescenţe de diferite culori, după cum este prezentat în tabela 27.

Dintre oxizii simpli un loc mai aparte îl are oxidul de aluminiu. Forma $\alpha$-$Al_2O_3$ activată cu 1—2% moli Mn prezintă o culoare de luminescenţă de la roz la purpur închis. Cu mici adaosuri de alţi oxizi, cum ar fi $Na_2O$ şi $K_2O$ (~3,5% în greutate), oxidul de aluminiu trece în forma $\beta$-$Al_2O_3$, iar culoarea de luminescenţă devine verde. Au fost făcute încercări de a se obţine substanţe luminofore, oxizi dubli, din oxidul de aluminiu şi o serie mare de alţi oxizi, toţi activaţi cu mangan. În tabela 28 sînt trecute amestecurile respective, structura oxidului dublu şi culoarea de luminescenţă catodică pentru probele sintetizate în atmosferă reducătoare sau oxidantă.

*Tabela 27*

**Oxizi simpli activaţi cu Ti (1% mol)**

| Oxid | Culoare excitată cu raze catodice |
|---|---|
| $Al_2O_3$ | roşu |
| CaO | roşu |
| $SiO_2$ | albastru |
| $ThO_2$ | alb |
| $ZrO_2$ | verde intens |

Se poate observa că variaţia culorii depinde în primul rînd de starea de valenţă a activatorului ($Mn^{2+}$ în atmosferă reducătoare şi $Mn^{4+}$ în atmosferă oxidantă).

*Tabela 28*

| Substanţa | Structura | Catodoluminescenţa | |
|---|---|---|---|
| | | Sint. atm. red. | Sint. atm. ox. |
| $CaO.6\,Al_2O_3 + 0{,}01\,MnO$ | $\beta$-$Al_2O_3$ | verde | roşu + verde |
| $SrO.6\,Al_2O_3 + 0{,}01\,MnO$ | $\beta$-$Al_2O_3$ | verde | roşu + verde |
| $BaO.6\,Al_2O_3 + 0{,}01\,MnO$ | $\beta$-$Al_2O_3$ | verde | verde |
| $ZnO.6\,Al_2O_3 + 0{,}01\,MnO$ | $\alpha$-$Al_2O_3$ + Spinel | verde | roşu + verde |
| $Na_2O.11\,Al_2O_3 + 0{,}01MnO$ | $\alpha Al_2O_3 + \beta Al_2O_3$ | verde | verde |
| $BeO.6\,Al_2O_3 + 0{,}01\,MnO$ | $\alpha Al_2O_3$ | — | roşu |
| $PbO.6\,Al_2O_3 + 0{,}01\,MnO$ | $\alpha Al_2O_3$ | — | roşu |
| $MgO.6\,Al_2O_3 + 0{,}01\,MnO$ | $\alpha Al_2O_3$ | — | roşu |

O serie de spineli prezintă de asemenea proprietăţi luminofore. Aşa de pildă $MgAl_2O_4$ şi $ZnAl_2O_4$ activaţi cu 0,01—0,02% Mn, în condiţii de sinteză în atmosferă reducătoare dau o culoare verde. Aceiaşi spineli sintetizaţi în atmosferă oxidantă dau o culoare de luminescenţă roşie cu maxim între 6 400 — 7 000 Å.

Wolframaţii şi molibdaţii prezintă fenomenul de luminescenţă fără activator. Aşa de exemplu $CaWO_4$ şi $SrWO_4$ dau culoare de emisie albastră, $CdWO_4$, $MgWO_4$ şi $ZnWO_4$ verde. Molibdaţii aceloraşi elemente dau aceleaşi culori de emisie. Aceşti wolframaţi şi molibdaţi au structura scheelitului, ($CaWO_4$).

Wolframaţii şi molibdaţii de acest tip mai pot fi activaţi cu samariu, cînd se obţin două benzi de emisie, albastră la 4 200 Å şi orange la 6 200 Å. Uraniul de asemenea activează dînd o bandă între 5 500 şi 6 500 Å.

Scanned with OKEN Scanner

Acelaşi fenomen de autoactivare îl prezintă titanaţii şi stanaţii. De exemplu $MgTiO_3$ are o emisie de luminescenţă la 4 000 Å, iar $Mg_2TiO_4$ la 4 500 Å.

În cazul a o serie de oxizi dubli luminofori a fost observată dependenţa intensităţii emisiei de temperatura la care are loc excitarea. Aşa de exemplu $Cd_2B_2O_5$—Mn are un maxim de emisie de culoare orange la încălzire la 100°.

Fenomenul acesta a fost observat şi la CaO, care la temperatura obişnuită nu prezintă fenomenul de luminescenţă, dar are o emisie în roşu prin încălzire la 300° şi în verde la 430° (termoluminescenţă).

Dintre oxizii luminofori cu aplicaţii tehnice deosebite menţionăm silicatul de zinc şi silicatul de zinc şi beriliu, activaţi cu 0,2—2% Mn, care dau o fluorescenţă verde vie. Este utilizat în tuburile de osciloscop şi în lămpi de iluminat pentru corecţie de culoare împreună cu alţi luminofori.

Wolframatul de magneziu acoperă practic tot spectrul, avînd o culoare albă-albăstruie. Este de asemenea folosit în tehnica corpurilor de iluminat.

Silicaţii alcalino-pămîntoşi activaţi cu plumb dau o radiaţie UV puternică şi sînt utilizaţi în lămpile Wood.

Arseniatul de magneziu, germanatul de magneziu, fluorogermanatul de magneziu (1/4 din MgO folosit este înlocuit cu $MgF_2$) activaţi cu mangan tetravalent, vanadatul de ythriu activat cu europiu, dau o coloraţie vie roşie în jur de 6 560 Å. Deoarece aceşti luminofori nu-şi pierd calitatea la temperaturi relativ ridicate, 300—400°, sînt folosiţi în corectarea culorii lămpilor de mercur de presiune înaltă. Arzătorul lămpii de mercur emite, în vizibil, lumină albastră-violet foarte intensă dar de culoare neplăcută. Ecranul de substanţă luminoforă, care sub excitarea radiaţiilor UV ale mercurului emite în roşu, corectează această deficienţă mărind totodată şi eficienţa luminoasă a lămpii care este utilizată astfel la iluminatul public.

Acestea sînt cîteva exemple de utilizare a oxizilor simpli şi dubli în acest domeniu de viitor al electrotehnicii [175].

Scanned with OKEN Scanner

# ÎNCHEIERE

Cele descrise în capitolele precedente dorim să servească cititorului ca un îndrumător în cercetările asupra oxizilor dubli, care capătă o importanţă din ce în ce mai mare în cele mai noi cuceriri ale tehnicii moderne, nepierzîndu-şi actualitatea nici pentru domeniile practice cunoscute de mult.

Am remarcat că nici clasificarea oxizilor dubli nu este unanim acceptată, totuşi se pune accentul mai ales pe structura cristalină, pe cristale tip şi modificările lor. Metodele de preparare influenţează mult atît compoziţia chimică şi formele cristaline, cît şi proprietăţile lor fizico-chimice.

Procedeele de preparare descrise sau numai menţionate în cap. 3, permit să se obţină orice oxid dublu. Este însă de observat că problemele care se pun în lămurirea structurii şi explicarea proprietăţilor oxizilor dubli, urmărirea influenţei dopării şi formării soluţiilor solide, sînt foarte numeroase şi variate.

Se cer produşi chimic puri, de compoziţie stoechiometrică, obţinuţi mai ales sub formă de monocristale bine definite. Se urmăreşte încă şi obţinerea soluţiilor solide cu variaţie largă sau limitată a concentraţiei unuia sau altuia dintre componenţii noi introduşi.

Pentru obţinerea oxizilor dubli de compoziţie stoechiometrică se recomandă piroliza combinaţiilor complexe, simple sau mixte şi a coprecipitatelor (hidroxizi, carbonaţi, oxalaţi etc.) obţinute în anumite condiţii bine precizate. Urmează în mod necesar studierea lor prin multiple măsurători fizice şi fizico-chimice, spre a se obţine cît mai numeroase date indispensabile pentru un studiu aprofundat privind explicarea proprietăţilor lor, uneori destul de curioase şi interesante în acelaşi timp, care permit variate aplicaţii practice.

Principalele metode de investigaţie ale proprietăţilor oxizilor şi sistemelor de oxizi au fost descrise sumar în capitolele 4 şi 5.

Cercetările în domeniul oxizilor sînt complexe. De exemplu, pentru ca un sistem de oxizi să poată fi utilizat în procesele catalitice, trebuie avute în vedere diferite aspecte în cercetare : structura reţelei cristaline, compoziţia de fază, mărimea suprafeţei specifice, distribuţia radială a porilor, semiconductibilitatea (forţa electromotoare), susceptibilitatea magnetică, rezistenţa la presare şi uzură, aciditatea sau alcalinitatea sistemului oxidic, activitatea catalitică şi selectivitatea catalizatorului faţă de reacţia respectivă ş.a.

Din toate cele arătate în cuprinsul lucrării de faţă, se desprinde faptul important al necesităţii colaborării fizicienilor corpului solid, al cristalografilor, al chimiştilor şi tehnologilor, care împreună vor putea aduce o mai bună lămurire teoretică a fenomenelor fizico-chimice legate

Scanned with OKEN Scanner

de studiul oxizilor, ușurînd dirijarea cercetărilor spre aplicațiile practice.

Numeroasele aplicații practice, care, la rîndul lor, cer aprofundarea studiilor despre structură și proprietăți, fac din acest capitol vast al chimiei anorganice un elocvent exemplu de înmănunchere, într-un tot indisolubil, a cercetărilor fundamentale cu cele aplicative.

Această îmbinare între cercetarea fundamentală și cea aplicativă reprezintă linia progresului tehnico-științific, linia pe care cercetarea din țara noastră s-a angajat plenar pentru realizarea societății socialiste multilateral dezvoltată, așa cum este ea prevăzută în Documentele Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român.

Scanned with OKEN Scanner

# BIBLIOGRAFIE


1. AL. CODARCEA, ,,Mineralogie. Vol. 1. Cristalografia'', Edit. didactică și pedagogică, București, 1965.
2. I. IMREH, ,,Cristalografie'', Edit. didactică și pedagogică, București, 1966.
3. C. D. NENIȚESCU, ,,Chimie generală'', Edit. didactică și pedagogică, București, 1972.
4. LINUS PAULING, ,,Die Natur der chemischen Bindung'', Verlag Chemie. GmbH. Weinheim/ Bergstr., 1964.
5. A. F. WELS, ,,Structural Inorganic Chemistry'', Clarendon Press, Oxford, 1962.
6. PAUL HAGENMULLER, ,,Recherches recentes sur les composés à large domaine d'existence contenant un même élement à deux degrés d'oxydation différents'', IUPAC and Australian Academy of Science, XXII-nd Congress, Sydney, Australia, 20—27 Aug. 1969.
7. C. S. G. PHILLIPS și R. J. WILLIAMS, ,,Inorganic Chemistry'', Clarendon Press, Oxford, 1966.
8. A. MICHEL, ,,Phénomènes magnétiques et structure'', Masson, Paris, 1966.
9. S. CEDIGHIAN, ,,Ferite'', Edit. tehnică, București, 1966.
10. A. COTTON, ,,Progress in Inorganic Chemistry.'' vol. 1, p. 465, R. Ward, ,,Mixed Metal Oxides'', Clarendon Press, Oxford, 1966.
11. P. POIX, ,,*Bull. Soc. France, Ceram.*, **72**, 3 (1966).
12. L. KATZ și R. WARD, *Inorg. Chem.*, **3**, 2 și 205 (1964).
13. S. TRIEBWASSER și F. HOLTZBERG, *Phys. Rev.*, **98**, 1201 (1955).
14. F. FAIRBROTHER, ,,The Chemistry of Niobium and Tantalum'', Elsevier Publish. Comp., 1967.
15. A. REISMAN, F. HOLTZBERG, S. TRIEBWASSER ș.a., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2115, 4228 (1955); **78**, 719, 4515 (1956); **80**, 37, 1877, 6503 (1958).
16. A. REISMAN, F. HOLTZBERG și J. MINCO, *J. Phys. Chem.*, **64**, 748 (1960); **65**, 996 (1961).
17. R. T. SMITH și F. S. WELSH, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2219 (1971).
18. A. M. GLASS, *Phys. Rev.*, **172**, 564 (1968).
19. H. IWASAKI și T. IKIDA, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 157 (1963).
20. G. E. PETERSON, J. R. CARRUTHERS și A. CARNEVALE, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2436 (1970).
21. T. NITTA și T. MIYAZAWA, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**, 626 (1968); **54**, 636 (1971).
22. M. H. FRANCOMBE și B. LEWIS, *Acta Cryst.*, **9**, 683 (1956); **11**, 175, 696 (1958).
23. H. REISS, ,,Progres in Solid State Chemistry'', vol. 1, Pergamon Press, New York, 1964, p. 226.
24. D. F. WEIRAUCH și V. J. TENNERY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, 671 (1967).
25. Y. BOUILLARD și F. BONNIN, *Bull. Soc. France, Mineral. Crist.*, **88**, 700 (1965).
26. G. M. WOLTEN și A. B. CHASE, *Inorg. Chem.*, **5**, 484 (1966).
27. F. GALASSO, L. KATZ, R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1262 (1958); **81**, 821 (1959).
28. F. GALASSO, W. DARBY și Y. PYLE, *J. Phys. Chem.*, **66**, 131 (1962); **67**, 533 (1963).
29. F. GALASSO, Y. PYLE și Y. PINTO, *Inorg. Chem.*, **2**, 483 (1963); **4**, 255 (1965).
30. T. Y. TRIN și C. Y. MORATIS, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, 392 (1967).
31. H. OUKCHI, K. NAGANO și S. HAYAKAWA, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 630 (1965); **51**, 169 (1968).
32. A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT și M. POUCHARD, *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 1056.
33. CONSTANȚA STRUSIEVICI și ILEANA LUKÁCS, ,,Oxizi ternari nestoechiometrici de wolfram respectiv vanadiu cu metale monovalente'', *St. cerc. chim.*, **13**, 595—608 (1965).
34. CONSTANȚA STRUSIEVICI, Teză de doctorat, Institutul de chimie, Cluj, 1969.
35. M. POUCHARD, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 4271.
36. D. H. RIDGLEY și R. WARD, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **77**, 6132 (1955).
37. E. A. GIESS, G. BURNS ș.a., *Appl. Phys. Letters*, **11**, 233, 269 (1967).
38. V. J. TENNERY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 376 (1966); **51**, 183, 671 (1968); **53**, 118 (1970).
39. J. A. HEDVALL, ,,Reaktionsfähigkeit Fester Stoffe'', J. A. Barth, Leipzig, 1938.
40. J. A. HEDVALL, ,,Einführung in die Festkörper Chemie'', F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1952.
41. G. TAMMANN, ,,Lehrbuch der Metallkunde'', 4 Aufl., Leipzig, 1938.
42. K. HAUFFE, ,,Reaktionen in und an festen Stoffen'', Springer Verlag, Berlin, 1966.


Scanned with OKEN Scanner

89. K. S. Mezdiyasni, R. T. Dolloff și I. S. Smith, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**, 10, 523 (1969).
90. J. M. Trautmann, *C.R.*, **256**, 652, (1960); **259**, 3270 (1964).
91. H. Forestier și J. C. Petit, *C.R.*, **250**, 4367 (1960).
92. J. C. Petit, *C.R.*, **252**, 3255 (1961).
93. D. Becherescu, *St. cerc. chim.*, **16**, 879 (1968).
94. I. Niederkorn și P. Roman, ,,Introducere în chimia și tehnologia materialelor semiconductoare'', Edit. tehnică, București, 1964.
95. T. Smoot și J. Ryan, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **46**, 957 (1963).
96. D. Becherescu și R. Cipău, *Keramische Z.*, **20**, 713 (1968).
97. D. Becherescu și Fr. Winter, *Rev. Silicats Industriels*, 1969, nr. 1.
98. D. Becherescu, R. Cipău și Fr. Winter, *Rev. Silicats Industriels*, 1969, nr. 10.
99. D. Becherescu, R. Cipău și F. Marx, *Keramische Z.*, **23**, 387 (1971).
100. S. Cedighian, ,,Ferite'', Edit. tehnică, București, 1966.
101. B. Aurian-Blăjeni, ,,Generalități și cinetica de formare a unor ferite'', *St. cerc.chim.*, **19**, 1069 și 1093 (1971).
102. L. G. Van Uiter și L. Egerton, *J. Appl. Phys.*, **32**, 959 (1961).
103. D. A. Tabovtsev, V. M. Skorikov și I. S. Zheludov, *Kristalographya*, **8**, 889 (1963).
104. M. A. Verneuil, *Ann. Chim.* (*France*), **8**, 320 (1904).
105. O. Radu, *St. cerc. chim.*, **19**, 1199 (1971).
106. B. Serin și R. T. Ellickson, *J. Chem. Phys.*, **9**, 742 (1941).
107. D. Cismaru și V. Nacea, *Rev. Roumaine Chim.*, **13**, 541 (1968).
108. D. N. Todor, ,,Analiza termică a mineralelor'', Edit. tehnică, București, 1972.
109. P. D. Garn, ,,Thermoanalytical methods of investigation'', Academic Press — New York, London, 1965.
110. A. Guinier, ,,Théorie et technique de la radiocristallographie'', Dunod, Paris, 1964.
111. M. S. Peiser, H. P. Rooksby și A. J. C. Wilson, ,,X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials'', Chapman-Hall Ltd., London, Reinhold Publ. Cop., New York, 1960.
112. E. Brandenberger și W. Epprecht, ,,Röntgenographische Chemie'', Birkhäuser Verlag, Basel, 1960.
113. L. V. Azároff și M. J. Buerger, ,,The Powder Method of X-Ray Crystallography'', McGraw-Hill Book Comp., New York — Toronto—London, 1958.
114. R. Alegre și L. Degray, *Bull. Soc. France Ceram.*, **71**, 53 (1966).
115. W. G. Berl, ,,Physical Methods in Chemical Analysis'', Academic Press, New York—London, vol. I, 1960.
116. J. Wiemann, ,,Relations entre la structure et les propriétés physiques'', Masson, Paris, 1965.
117. I. Pop și V. Niculescu, ,,Structura corpului solid'', Edit. Academiei, București, 1971.
118. I. Cădariu, ,,Chimie fizică'', Edit. tehnică, București, 1967, vol. 1.
119. Margareta Avram și Gh. D. Mateescu, ,,Spectroscopia în infraroșu'', Edit. tehnică, București, 1966.
120. W. W. Wendlandt și H. G. Hecht, ,,Reflectance Spectroscopy'', Interscience Publ., New York—London—Sidney, 1966.
121. K. E. Lawson, ,,Infrared Absorption of Inorganic Substances'', Reinhold Publ. Comp., New York—London, 1961.
122. Ș. Solacolu, ,,Chimia fizică a silicaților tehnici'', Edit. tehnică, București, 1968.
123. A. M. Lejus, D. Goldberg și Al. Revcolevschi, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **263**, 1223 (1966).
124. A. Fleurence și L. Levandowski, *Bull. Soc. France, Ceram.*, **76**, 37 (1967).
125. A. Fleurence și C. Bahezre, *Bull. Soc. France, Ceram.*, **76**, 75 (1967).
126. J. M. Leroy și G. Tridot, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 519 (1972).
127. G. E. Baiulescu și T. Năşcuţiu, ,,Metode fizice de analiză a urmelor'', Edit. tehnică, București, 1971.
128. Al. Braniski, *St. cerc. chim.*, **13**, 629 (1964).
129. I. Teoreanu și Maria Georgescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 33 (1971).
130. P. Pascal, ,,Nouveau traité de Chimie minérale'', vol. XI, Paris, 1963.
131. B. David, M. Olteanu, ,,Analize de laborator utilizate în practica geologică'', Edit. tehnică, București, 1968.
132. G. Treiber, ,,Prelucrarea materialelor mineralogice și petrografice'', Edit. didactică și pedagogică, București, 1967.
133. Ș. Solacolu și A. Bărbulescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1851 (1970); **16**, 25 (1971); **18**, 1867 (1973).
134. Antoaneta Spinzi și I. V. Nicolescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **15**, 1901 (1970).
135. M. J. Sinnott, ,,Étude théorique et pratique de l'état solide'', Ed. Eyrolles, Paris, 1961.

Scanned with OKEN Scanner

136. Const. Gh. Macarovici, „Chimie anorganică. Metale", Edit. didactică și pedagogică, București, 1972.
137. I. Lukács, C. Strusievici și C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 993, 1347 (1967); **16**, 245 (1971).
138. J. N. Fraser și F. Daniels, *J. Phys. Chem.*, **62**, 215 (1958).
139. R. Griessbach și P. D. Reinhardt, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **281**, 241 (1955).
140. C. Predoiu, *Rev. Chim. (București)*, **18**, 136 (1967).
141. G. K. Boreskov și colab., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **176**, 1331 (1967).
142. A. Szabo, *St. cerc. chim.*, **18**, 49 (1970).
143. I. I. Ioffe și L. M. Pismen, „Cataliza eterogenă în ingineria chimică", Edit. tehnică, București, 1967.
144. A. A. Krasnovski și T. N. Gurevich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **75**, 715 (1950).
145. W. Kraus, *Z. Elektrochem.*, **53**, 320 (1949).
146. N. Giordano, E. Cavaterra și D. Zema, *Chim. Ind. (Milano)*, **45**, 15 (1963).
147. S. S. Bastanov și colab., *Kinet. Katal.*, **8**, 1348 (1967).
148. N. V. Kulikova și Temkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, **31**, 2017 (1957).
149. Z. G. Szabo, F. Solymosi și I. Batta, *Magy. Tud. Akad. Kem. Tud. Ors. Koezlemeny*, **11**, 147 (1959).
150. T. Chirulescu, *St. cerc. chim.*, **17**, 43 (1969); **18**, 387 (1970); **19**, 1241 (1971); **20**, 945 (1972); **22**, 169 (1974).
151. A. Popescu, A. Ionescu, I. V. Nicolescu, *Anal. Șt. Univ. București, ser. științele naturii — chimie*, **15**, 41 (1966).
152. A. A. Balandin și A. M. Rubinstein, *Zhur. fiz. khim.*, **6**, 576 (1935).
153. Violeta Dumitrescu-Alevra, *St. cerc. chim.*, **19**, 1153 (1971).
154. Maria Frangopol, *St. cerc. chim.*, **18**, 417 (1970).
155. Al. Fruma, *St. cerc. chim.*, **19**, 1115 (1971).
156. A. Popescu, E. Segal, E. Bădărău și D. Fătu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 471 (1967).
157. A. Popescu, E. Segal, A. Ionescu și A. Szabo, *Rev. Roumaine Chim.*, **14**, 79 (1969).
158. T. Chirulescu și E. Segal, *St. cerc. chim.*, **14**, 563 (1966).
159. A. Popescu, A. Szabo și P. Fink, *Rev. Roumaine Chim.*, **17**, 511 (1972).
160. Rodica Grecu, *St. cerc. chim.*, **17**, 493 (1969).
161. G. K. Boreskov, G. D. Kolovertnov ș.a., *Kinetica i Kataliz*, **7**, 144 (1966).
162. Antoaneta Spinzi, *St. cerc. chim.*, **18**, 983 (1970).
163. Elena Bădărău, *St. cerc. chim.*, **16**, 691 (1968).
164. N. N. Ceaușescu, Gh. Mihalache și E. Burzo, *Rev. Roumaine Phys.*, **18**, 257 (1973).
165. Discuții la lucrarea: „Sur les bronzes de vanadium de formule $M_xV_2O_5$", de A. Hardy, J. Galy, A. Casalot și M. Pouchard, publicată în *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 1056—1065.
166. J. B. Goodenough, „Les oxydes des métaux de transition", Gauthier-Villars, Paris, 1973.
167. J. D. Dunitz și L. E. Orgel, *J. Phys. and Chem. solids*, **3**, 20 (1957).
168. P. P. Budnicov ș.a., „Tehnologia produselor ceramice", Edit. tehnică, București, 1951.
169. Ș. Solacolu și Ecaterina Rusu, *Rev. Roumaine Chim.*, **16**, 265 (1971).
170. „Larousse de l'industrie et des arts et métiers", Edit. Larousse, Paris, 1935.
171. I. Teoreanu, Mariana Enculescu și T. Roșescu, *Rev. Roumaine Chim.* **16**, 1091 (1971).
172. Maria Mavrodin-Tărăbîc, Ioana Onaca, Maria Zaharescu și I. Solacolu, *St. cerc. chim.*, **22**, 719 (1974).
173. Liviu Oniciu, „Pile de combustie", Edit. științifică, București, 1971.
174. F. A. Kröger, „Some aspects of the luminiscence of solids", Elsevier Publ., New York—Amsterdam, 1948.
175. W. Elenbaas, „Les lampes fluorescentes et l'éclairage", Bibliothèque Technique Philips, 1963.
176. P. Baltă și Eugenia Baltă, „Introducere în chimia fizică a stării vitroase", Edit. Academiei, București, 1971.

Scanned with OKEN Scanner

# LA CHIMIE DES OXYDES DOUBLES ET LEURS UTILISATIONS

## (Résumé)

L'élément le plus répandu sur la terre (lithosphère, hydrosphère, atmosphère et biosphère), représentant approximativement 50 % de son poids, est l'oxygène. Il peut réagir et former des combinaisons avec presque tous les éléments du système périodique.

Les oxydes simples et doubles présentent une grande importance théorique et pratique.

Le livre se propose de faire une synthèse des connaissances actuelles dans ce domaine et de donner aux chercheurs les notions nécessaires pour l'étude des oxydes doubles.

On donne la classification des oxydes selon le nombre des composants et le type de structure cristalline, ainsi que les règles qui régissent l'arrangement des oxydes dans les cristaux.

Un accent tout particulier est mis sur la description des méthodes d'obtention des oxydes doubles et on discute leurs avantages et leurs désavantages.

On indique les méthodes utilisées à l'étude des réactions de synthèse des oxydes doubles et au mode d'interprétation des résultats. Sommairement sont présentées aussi les méthodes de détermination des propriétés physico-chimiques des oxydes doubles. Les exemples pratiques ont été pris, dans la plupart, dès travaux des auteurs.

Le livre indique les principaux domaines dans lesquels sont utilisés les oxydes simples et doubles.

L'ouvrage est divisé en six chapitres.

Dans le premier chapitre sont présentés les critériums actuels de classification des oxydes simples et doubles, la formule chimique et la structure cristalline. Une partie assez importante de ce chapitre est réservée aux notions concernant la structure cristalline de la matière à l'état solide et particulièrement des oxydes métalliques. A part quelques notions générales de cristallographie (axes, paramètres, cellules élémentaires, etc.), on discute les forces de réseau, le rôle de l'électronégativité, les règles de Pauling pour la détermination de la structure des cristaux ioniques, les réseaux stratifiés, les phénomènes d'isomorphisme et de polymorphisme, les solutions solides, etc.

Le second chapitre se réfère aux structures cristallines types, d'après lesquelles cristallisent les oxydes simples et doubles et selon lesquelles a été faite la classification. Parmi les structures caractéristiques des oxydes simples sont présentées celles du chlorure de sodium, de l'iodure de césium, de la fluorite et de l'antifluorite, du rutile, du corindon, de l'oxyde de rhénium, de la blende, de la wurtzite, de la cuprite et de la silice. On donne aussi la classification des oxydes simples d'après la formule chimique ($M_2O$, MO, $MO_2$, $MO_3$, etc.), les structures caractéristiques des oxydes doubles, la structure spinelle, ilmenitique et perowskitique. On

Scanned with OKEN Scanner

décrit les représentants typiques et les règles selon lesquelles les oxydes doubles prennent l'une ou l'autre des structures caractéristiques. Dans le cadre de chaque structure chimique, une classification à part a été faite pour les oxydes doubles possédant des propriétés spéciales comme sont les bronzes et les ferrites.

Le troisième chapitre se réfère aux méthodes de synthèse classiques des oxydes simples et doubles, ainsi qu'aux méthodes spéciales.

Les méthodes analytiques utilisées à l'étude des réactions de synthèse et à l'établissement de la structure des oxydes doubles sont décrites dans le quatrième chapitre, notamment : l'analyse chimique, l'analyse thermique, les analyses rœntgencristallographique, électronographique et neutronographique, l'analyse spectrale en visible, UV et infrarouge, l'analyse et les diagrammes des phases.

Le cinquième chapitre comprend la description des propriétés des oxydes, à savoir : les propriétés chimiques, optiques, électriques (conductibilité, constante diélectrique, etc.), magnétique et catalytiques, et quelques considérations théoriques concernant l'interprétation des propriétés des oxydes doubles.

Le sixième et dernier chapitre donne les utilisations les plus importantes des oxydes simples et doubles, comme masses céramiques (matériaux de constructions, réfractaires, faïences et porcelaines, liants minéraux), couleurs minérales, couleurs céramiques, émaux, pierres précieuses, divers matériaux utilisés en électrotechnique et électronique (isolateurs, diélectriques, condensateurs, transistors, ferrites, etc.), catalyseurs, luminophores.

Le livre s'adresse aux spécialistes des domaines suivants : céramique, matériaux de constructions, matériaux électrotechniques et électroniques, catalyse, ainsi qu'aux chercheurs des instituts de spécialité, aux ingénieurs et technologues, aux cadres didactiques et aux étudiants de l'enseignement supérieur technique.

Scanned with OKEN Scanner

# TABLE DES MATIÈRES


**Introduction** . . . . . 11

*Chapitre* **I. Classification des oxydes métalliques en général et particulièrement des oxydes doubles** . . . . . 13

I—1. Principes de classification . . . . . 13
I—2. La structure cristalline des oxydes métalliques . . . . . 14
I—3. Les forces de réseau. L'électronégativité . . . . . 21
I—4. Les règles de Pauling pour la détermination de la structure des cristaux ioniques . . . . . 25
I—4.1. La règle du polyèdre de coordination . . . . . 25
I—4.2. La règle de la valence . . . . . 25
I—4.3. Coins, arêtes et faces communs dans les polyèdres de coordination . . . . . 27
I—5. Réseaux stratifiés . . . . . 27
I—6. Isomorphisme et polymorphisme . . . . . 28
I—7. Solutions solides . . . . . 29
I—8. Autres types de réseaux . . . . . 30
I—8.1. Combinaisons non stœchiométriques. Défaux de réseau 30
I—8.2. Combinaisons de substitution . . . . . 32

*Chapitre* **II. Structures cristallines types** . . . . . 33

II—1. Structures des oxydes métalliques simples . . . . . 33
II—2. Types d'oxydes métalliques simples . . . . . 37
II—3. Types d'oxydes doubles (complexes) . . . . . 39
II—3.1. Oxydes doubles à structure ilménitique . . . . . 39
II—3.2. Oxydes doubles à structure spinelle . . . . . 40
II—3.3. Oxydes doubles à structure perowskitique . . . . . 45
II—3.4. La classification des oxydes doubles à structure perowskitique . . . . . 49
II—3.4.1. Les composés oxydiques perowskitiques du type $A^{3}+B^{3}+O_{3}$ (classe 3 + 3) . . . . . 49
II—3.4.2. Les composés oxydiques perowskitiques du type $A^{2}+ B^{4}+ O_{3}$ (classe 2 + 4) . . . . . 49
II—3.4.3. Les composés oxydiques perowskitiques du type $AB^{5}+O_{3}$ (classe 1 + 5) . . . . . 52
II—3.4.4. Les oxydes complexes ternaires et polynaires de Nb et Ta du type perowskitique . . . . . 55
II—4. Les combinaisons oxydiques du type «bronze» . . . . . 57
II—4.1. Les bronzes de tungstène . . . . . 57
II—4.2. Les bronzes de molybdène . . . . . 59
II—4.3. Les bronzes de vanadium . . . . . 59
II—4.4. Les bronzes de niobium et de tantale . . . . . 61
II—5. Les oxydes doubles à structure de chlorure de sodium (NaCl) 62
II—6. Les oxydes doubles à structure de fluorine ($CaF_2$) . . . . 63
II—7. Les oxydes doubles à structure de rutile ($TiO_2$) . . . . . 64
II—8. Les ferrites . . . . . 64
II—8.1. Ferrites à structure spinellique . . . . . 65
II—8.2. Ferrites à structure perowskitique . . . . . 66
II—8.3. Ferrites à structure granitique . . . . . 66
II—8.4. Ferrites dites «hexagonales» . . . . . 67


Scanned with OKEN Scanner

*Chapitre* **III. Obtention des oxydes simples et doubles** . . . . . 69

III—1. Généralités . . . . . 69
III—2. Méthodes de préparation des oxydes métalliques simples (unaires) . . . . . 69
III—3. Obtention des oxydes doubles . . . . . 74
III—3.1. Les principes de réactions à l'état solide . . . . . 74
III—3.2. Obtention des oxydes doubles par calcination des mélanges mécaniques des oxydes unaires . . . . . 76
III—3.3. La pyrolyse des coprécipités des hydroxydes, carbonates, oxalates, etc . . . . . 77
III—3.4. Obtention des oxydes doubles par la pyrolyse de quelques oxalatocomplexes métalliques . . . . . 80
III—3.5. Les oxydes doubles résultés de la pyrolyse de quelques complexes mixtes . . . . . 81
III—4. Autres procédés de préparation des oxydes doubles . . . . 84
III—5. Méthode électrochimique de préparation des oxydes doubles 85
III—6. Utilisation du plasma . . . . . 86
III—7. Préparation des ferrites . . . . . 86
III—8. Obtention des monocristaux des oxydes doubles . . . . . 87

*Chapitre* **IV. Méthodes analytiques pour l'étude des réactions de synthèse et pour l'établissement de la structure des oxydes doubles** 89

IV—1. L'analyse chimique . . . . . 90
IV—2. La cinétique des réactions de synthèse des oxydes doubles 91
IV—3. L'analyse thermique . . . . . 95
IV—3.1. L'analyse thermique différentielle (DTA) . . . . . 95
IV—3.2. L'analyse thermogravimétrique (TG) . . . . . 96
IV—3.3. L'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) . . . 97
IV—3.4. Les conditions expérimentales . . . . . 98
IV—3.5. La poursuite et l'interprétation du dérivatogramme de la réaction de synthèse d'un oxyde double . . . . . 100
IV—4. Analyse rœntgénocristallographique . . . . . 105
IV—5. Méthodes d'analyse électronographique et neutronographique 115
IV—5.1. La méthode électronographique . . . . . 116
IV—5.2. La méthode neutronographique . . . . . 117
IV—6. L'analyse spectrale en visible, ultraviolet et infrarcuge . . . 118
IV—6.1. L'analyse des spectres électroniques par réflexion . . . . 120
IV—6.2. L'analyse spectrale en infrarouge . . . . . 123
IV—7. Les méthodes de détermination et le tracement des diagrammes de phase . . . . . 129
IV—7.1. La méthode thermique statique (le procédé par trempage) 130
IV—7.2. La méthode thermique directe (dynamique) . . . . . 131
IV—7.3. L'analyse microscopique à hautes températures . . . . . 131
IV—7.4. Les diagrammes de phase . . . . . 132
IV—7.5. L'analyse avec la microsonde électronique . . . . . 132

*Chapitre* **V. Détermination des propriétés des oxydes métalliques** . . . . 138

V—1. Propriétés chimiques . . . . . 138
V—2. Quelques propriétés et constantes physiques . . . . . 139
V—3. Propriétés optiques . . . . . 141
V—4. Propriétés électriques . . . . . 143
V—4.1. La conductibilité électrique . . . . . 143
V—4.2. La constante diélectrique . . . . . 147
V—4.3. La piézoélectricité . . . . . 147
V—4.4. Les propriétés des semi-conducteurs . . . . . 148
V—5. Les propriétés magnétiques des oxydes doubles . . . . . 149
V—6. Les propriétés catalytiques des composés oxydiques . . . 155
V—6.1. Considérations générales sur la catalyse et les catalyseurs oxydiques . . . . . 155

Scanned with OKEN Scanner

V—6.2. La synthèse des catalyseurs . . . . . 159
V—6.3. Méthodes d'investigation des propriétés des catalyseurs 159
V—6.4. Détermination de la conductibilité électrique des catalyseurs hétérogènes . . . . . 161
V—7. Quelques aspects théoriques concernant l'interprétation des propriétés des oxydes simples et doubles . . . . . 162

*Chapitre* **VI. Utilisations pratiques des oxydes simples et doubles** . . . . 165

VI—1. Masses céramiques . . . . . 165
VI—1.1. Matériaux réfractaires . . . . . 165
VI—1.2. Les faïences et les porcelaines . . . . . 167
VI—1.3. Les liants minéraux . . . . . 168
VI—1.4. Le verre . . . . . 168
VI—1.5. Les couleurs minérales, les couleurs céramiques, les émaux 170
VI—1.5.1. Les couleurs minérales (les pigments) . . . . . 170
VI—1.5.2. Les couleurs céramiques . . . . . 171
VI—1.5.3. Les émaux . . . . . 171
VI—2. Les pierres précieuses naturelles et artificielles . . . . . 172
VI—3. L'utilisation des oxydes métalliques en électrotechnique et électronique . . . . . 174
VI—4. Les pilles de combustion avec électrolyte céramique . . . 176
VI—5. Utilisation des oxydes métalliques dans les réactions catalytiques . . . . . 177
VI—6. Utilisation des oxydes simples et doubles comme luminophores . . . . . 178

**Conclusions** . . . . . 181

**Bibliographie** . . . . . 183

Scanned with OKEN Scanner

# CONTENTS


**Introduction** . . . . . 11

*Chapter* **I. General classification of metal oxides and particularly of the double oxides** . . . . . 13

I—1. Classification criteria . . . . . 13
I—2. Crystalline structure of the metal oxides . . . . . 14
I—3. Lattice forces. Electronegativity . . . . . 21
I—4. Pauling's rules for the determination of ionic crystal structures 25
I—4.1. The coordination polyhedron rule . . . . . 25
I—4.2. The valence rule . . . . . 25
I—4.3. Common corners, edges and faces in coordination polyhedrons 27
I—5. Stratified lattices . . . . . 27
I—6. Isomorphism and polymorphism . . . . . 28
I—7. Solid solutions . . . . . 29
I—8. Other types of lattices . . . . . 30
I—8.1. Non-stoichiometric combinations. Lattice defects . . . . . 30
I—8.2. Substitution compounds . . . . . 32

*Chapter* **II. Types of crystalline structures** . . . . . 33

II—1. Structures of simple metal oxides . . . . . 33
II—2. Types of simple metal oxides . . . . . 37
II—3. Types of double oxides (complexes) . . . . . 39
II—3.1. Double oxides with ilmenitic structure . . . . . 39
II—3.2. Double oxides with spinellic structure . . . . . 40
II—3.3. Double oxides with perowskitic structure . . . . . 45
II—3.4. Classification of the double oxides with perowskitic structure 49
II—3.4.1. Perowskitic oxide compounds of the $A^{3+}$ $B^{3+}$ $O_3$ type (class 3 + 3) . . . . . 49
II—3.4.2. Perowskitic oxide compounds of the $A^{2+}$ $B^{4+}$ $O_3$ type (class 2 + 4) . . . . . 49
II—3.4.3. Perowskitic oxide compounds of the $A^{+}$ $B^{5+}$ $O_3$ type (class 1 + 5) . . . . . 52
II—3.4.4. Ternary and polynary complex oxides with Nb and Ta, of perwoskitic type . . . . . 55
II—4. Oxide compounds of the "bronze type" . . . . . 57
II—4.1. Wolfram-bronzes . . . . . 57
II—4.2. Molybdenum-bronzes . . . . . 59
II—4.3. Vanadium bronzes . . . . . 59
II—4.4. Niobium and tantalum bronzes . . . . . 61
II—5. Double oxides with NaCl structure . . . . . 62
II—6. Double oxides with fluorite ($CaF_2$) structure . . . . . 63
II—7. Double oxides with rutile structure . . . . . 64
II—8. Ferrites . . . . . 64
II—8.1. Ferrites with spinellic structure . . . . . 65
II—8.2. Ferrites with perowskitic structure . . . . . 66
II—8.3. Ferrites with granitic structure . . . . . 66
II—8.4. "Hexagonal" ferrites . . . . . 67

*Chapter* **III. The preparation methods of double and simple oxides** . . . 69

III—1. General . . . . . 69
III—2. Preparation methods of the simple metal oxides (unars) . . . 69
III—3. Preparation methods of the double oxides . . . . . 74


Scanned with OKEN Scanner

III—3.1. Theory of solid state reactions . . . . . 74
III—3.2. Preparation of the double oxides by calcination of mechanic mixtures of unar oxides . . . . . 76
III—3.3. Hydroxide, carbonate or oxalate coprecipitate pyrolysis . . . 77
III—3.4. Preparation of the double oxides by the pyrolysis of certain metal-oxalate complexes . . . . . 80
III—3.5. Double oxides formed by the hydrolysis of certain mixed complexes . . . . . 81
III—4. Other preparation methods of the double oxides . . . . . 84
III—5. Electrochemical preparation methods of the double oxides 85
III—6. Use of the plasma flame . . . . . 86
III—7. Preparation methods of the ferrites . . . . . 86
III—8. Preparation methods of the double oxide monocrystals . . 87

*Chapter* IV. **Methods of investigating the double oxide formation reactions and the determination of their structure** . . . . . 89

IV—1. Chemical analysis . . . . . 90
IV—2. Kinetics of the double oxide formation reactions . . . . . 91
IV—3. Thermal analysis . . . . . 95
IV—3.1. Differential thermal analysis (DTA) . . . . . 95
IV—3.2. Thermogravimetric analysis (TGA) . . . . . 96
IV—3.3. Differential thermogravimetric analysis (DTG) . . . . . 97
IV—3.4. Experimental techniques . . . . . 98
IV—3.5. Evaluation of a derivatogram of a double oxide formation reaction . . . . . 100
IV—4. Crystallographic X-ray analysis . . . . . 105
IV—5. Electron diffraction and neutron diffraction analysis . . . . 115
IV—5.1. The electron diffraction method . . . . . 116
IV—5.2. The neutron diffraction method . . . . . 117
IV—6. Visible, ultraviolet and infra-red spectral analysis . . . . . 118
IV—6.2. Electronic spectrum analysis . . . . . 120
IV—6.2. Infra-red spectral analysis . . . . . 123
IV—7. Methods of determination and plotting of the phase diagrams 129
IV—7.1. The static thermal methods (steeling process) . . . . . 130
IV—7.2. The direct (dynamic) thermal method . . . . . 131
IV—7.3. Microscopic analysis at high temperatures . . . . . 131
IV—7.4. State diagrams . . . . . 132
IV—7.5. Electronic microsonde analysis . . . . . 132

*Chapter* V. **Determination methods of the metal oxide properties** . . . . 138

V—1. Chemical properties . . . . . 138
V—2. Some physical properties and physical constants . . . . . 139
V—3. Optical properties . . . . . 141
V—4. Electric properties . . . . . 143
V—4.1. Electroconductibility . . . . . 143
V—4.2. Dielectric constant . . . . . 147
V—4.3. Piezo-electricity . . . . . 147
V—4.4. Semiconductor properties . . . . . 148
V—5. Magnetic properties of the double oxides . . . . . 149
V—6. Catalytic properties of oxide compounds . . . . . 155
V—6.1. General review on catalysis and oxide catalysts . . . . . 155
V—6.2. Preparation methods of the catalysts . . . . . 159
V—6.3. Determination methods of the catalyst properties . . . . . 159
V—6.4. Determination methods of the heterogeneous catalyst electroconductibility . . . . . 161
V—7. Some theoretical problems related to the properties of the simple and double oxides . . . . . 162

Scanned with OKEN Scanner

*Chapter* **VI. Uses of the simple and double oxides** . . . . . 165

VI—1. Ceramics . . . . . 165
VI—1.1. Refractory materials . . . . . 165
VI—1.2. Faiances and porcelains . . . . . 167
VI—1.3. Inorganic binders . . . . . 168
VI—1.4. Glass . . . . . 168
VI—1.5. Mineral dyes, ceramic dyes, enamels . . . . . 170
VI—1.5.1. Mineral dyes (pigments) . . . . . 170
VI—1.5.2. Ceramic dyes . . . . . 171
VI—1.5.3. Enamels (glazes, glosses) . . . . . 171
VI—2. Natural and synthetic precious stones . . . . . 172
VI—3. Uses of the metal oxides in electrotechnics and electronics 174
VI—4. Fuel cells with ceramic electrolyte . . . . . 176
VI—5. Uses of the metal oxides in catalytic reactions . . . . . 177
VI—6. Uses of the simple and double oxides as luminophores . . . 178

**Conclusion** . . . . . 181

**References** . . . . . 183

Scanned with OKEN Scanner

Redactor: ing. HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: FELICIA BOLOCAN

*Bun de tipar 22.XI.1975. Tiraj 1300 ex. Hîrtie sc. IA tratat 83%. Format 70×100/70 g/m². Coli de tipar 12,25*

*C.Z. pentru biblioteci mari*
*C.Z. pentru biblioteci mici* } *546—31*

Întreprinderea poligrafică Informaţia, str. Brezoianu nr. 23—25, Bucureşti

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Scanned with OKEN Scanner